

N° D'ORDRE
2 - 3^e Série

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

Madeleine LAINÉ

Pharmacien

Licenciée ès-sciences

Lauréat de la Faculté

Née à Paris, le 18 Mai 1913

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

sur les spectres d'absorption

des Alcaloïdes dans l'ultra-violet

Présentée le 19 Mars 1937

JURY.....	{	M. P. SEYOT, doyen honoraire.....	{	Président
		Melle M. Th. FRANÇOIS.....		Juges
		M. P. DONZELOT.....		

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1937



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE
2 - 3^e Série

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA

FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

PAR

Madeleine LAINÉ

Pharmacien

Licenciée ès-sciences

Lauréat de la Faculté

Née à Paris, le 18 Mai 1913

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES

sur les spectres d'absorption

des Alcaloïdes dans l'ultra-violet

Présentée le 19 Mars 1937

JURY	{	M. P. SEYOT, doyen honoraire.....	} <i>Président</i>	
		Melle M. Th. FRANÇOIS.....		} <i>Juges</i>
		M. P. DONZELOT.....		

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1937

PERSONNEL ENSEIGNANT

Doyen:

M. PASTUREAU, O ✱, I 🌿, ✚.

Assesseur:

M. LASSEUR, ✱, I 🌿, 🍄.

Professeurs:

MM. DOURIS, I 🌿, 🍄, ✚	Toxicologie.
PASTUREAU, O ✱, I 🌿, ✚	Pharmacie chimique.
SEYOT, ✱, 🍄, I 🌿, 🍄, ✚	Histoire naturelle.
LASSEUR, ✱ I 🌿 🍄	Microbiologie.
N...	Matière médicale.
N...	Chimie organique.
N...	Pharmacie galénique.

Chargés de cours magistraux:

M. MEUNIER	Pharmacie galénique.
Mlle FRANÇOIS	Matière médicale.
M. KAYSER	Chimie Biologique.

Chargés de cours:

MM. VERNIER, I 🌿	Zoologie.
CORDEBARD, 🍄, I 🌿	Analyse chimique.
DONZELOT,	Physique. - Chimie minérale.
MARCHAL	Hydrologie.
RICHARD	Chimie organique.

Chefs de travaux:

MM. VERNIER, I 🌿	Microbiologie et Parasitologie.
CORDEBARD, 🍄, I 🌿	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ, 🌿	Micrographie.
DONZELOT (chargé de trav.)	Physique.
RICHARD (chargé de travaux).	Pharmacie.
LASCÈVE (chargé de travaux)	Chimie biologique et Toxicologie.

Secrétariat:

M. TRIBOLET, I 🌿	Secrétaire.
------------------	-------------

Doyens honoraires:

MM. BRUNTZ, O ✱, 🍄, I 🌿, O 🍄, ✚, ✚	Recteur de l'Université de Nancy.
SEYOT, ✱, 🍄, I 🌿, 🍄, ✚	Professeur d'Histoire naturelle.

Professeurs honoraires:

MM. GRELOT, ✱, I 🌿, 🍄.	
BRUNTZ, O ✱, 🍄, I 🌿, O 🍄, ✚, ✚.	

Agrégé libre:

M. GIRARDET, ✱, I 🌿	Chimie et Toxicologie.
---------------------	------------------------

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A mon Maître

MONSIEUR LE PROFESSEUR DONZELOT

Agrégé de l'Université.

Docteur ès-Sciences.

AVANT-PROPOS

Le travail expérimental que nous présentons n'a pu être réalisé que grâce à l'aide et aux conseils qui nous ont été prodigués. Que soient assurés de notre vive reconnaissance Monsieur Donzelot, agrégé des Sciences physiques, docteur ès-sciences, qui nous a proposé le sujet de notre thèse, et nous a guidée de ses conseils; Monsieur le Professeur Seyot, Doyen honoraire de notre Faculté, et Mademoiselle M.-Th. François, chargée de cours magistral, qui nous ont fait l'honneur de juger notre travail.

Nous remercions également Monsieur Barriol, agrégé de l'Université, et tous nos camarades de laboratoire pour leur aide précieuse.

INTRODUCTION

Nous exposons, au cours de ce travail, un certain nombre de résultats obtenus dans l'étude des spectres d'absorption ultra-violets. L'intérêt de ces connaissances est depuis longtemps souligné: dès 1862, les premières recherches en ce sens avaient été entreprises par MILLER, qui avait pressenti les relations existant entre les spectres d'absorption et la constitution des molécules. Des travaux plus récents ont précisé ces questions, et mis en évidence le rôle des groupements « chromophores », et l'influence de la constitution chimique d'un corps sur sa couleur.

Dans une première partie du travail, nous décrivons les instruments et méthodes utilisés, et nous discutons la valeur des résultats obtenus avec l'appareillage entièrement objectif que constitue l'ensemble employé.

Nous donnons ensuite les résultats relatifs à l'étude d'un certain nombre d'alcaloïdes, du groupe de la pyridine, de la purine, de l'isoquinoléine et de la quinoléine. Un certain nombre d'entre eux avaient déjà été étudiés antérieurement. Nous estimons que la technique employée nous donne une précision dans les résultats supérieure à celle obtenue avec des appareillages plus anciens; nous avons utilisé pour ces travaux des produits commerciaux « purs » et des solvants de prati-

que courante en laboratoire: alcool éthylique et eau bidistillée; nous désirions en effet que les résultats obtenus par nous soient facilement reproductibles, et soient utilisables pour la caractérisation facile et sûre de produits pharmaceutiques couramment employés.



PREMIÈRE PARTIE

PARTIE THÉORIQUE

La lumière qui provient d'une source quelconque est décomposée par un spectrographe en radiations monochromatiques de longueur d'onde λ et de fréquence ν . On obtient soit un spectre continu comprenant toutes les radiations comprises entre des longueurs d'onde données λ_1 et λ_2 soit un spectre de bandes, soit un spectre de raies.

Si le faisceau de lumière traverse une substance donnée, le caractère général du spectre n'est pas modifié, mais son intensité est réduite pour certaines longueurs d'onde: on dit qu'il y a absorption de la lumière et on montre que la forme et l'intensité des régions d'absorption sont caractéristiques de la substance.

L'absorption peut être continue ou sélective: elle est continue quand l'intensité varie régulièrement d'une extrémité du spectre à l'autre; elle est sélective quand le pourcentage de lumière absorbée présente des maxima pour certaines longueurs d'onde; cette distinction n'est d'ailleurs pas absolue, car l'expérience a montré que pour de nombreuses substances dites à absorption continue, on obtenait une absorption sélective en élargissant la zone de longueurs d'onde étudiée.

On avait pensé depuis longtemps que l'absorption des radiations, donc de l'énergie, était liée à un phénomène de résonnance et qu'il existait un rapport étroit

entre la période propre de la molécule absorbante et la période de la lumière absorbée; KIRCHOFF montra la correspondance entre l'émission et l'absorption.

Suivant la théorie quantique, l'énergie d'une molécule n'est pas quelconque; elle ne peut avoir qu'un nombre fini de valeurs correspondant à des niveaux d'énergie déterminés, et l'émission ou l'absorption s'accompagnera du passage d'un niveau d'énergie à l'autre.

L'énergie totale d'une molécule est constituée de trois parties: l'énergie électronique correspondant aux déplacements des électrons dans les atomes, l'énergie de vibration correspondant aux oscillations des noyaux atomiques qui composent la molécule et l'énergie de rotation qui correspond aux rotations de la molécule toute entière:

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électron}} + E_{\text{vibr}} + E_{\text{rot}}$$

A chacune de ces trois sortes d'énergie correspondent trois zones bien distinctes de spectres: Les spectres électroniques sont situés dans le visible et dans l'ultra-violet, les spectres de vibration dans l'infra-rouge proche (de 1 à 20 μ) et les spectres de rotation dans l'infra-rouge lointain (20 à 300 μ). Nous nous bornerons à l'étude des spectres dans l'ultra-violet. L'atome, suivant la théorie de BOHR, est représenté par un noyau dense chargé positivement, entouré d'une certaine quantité d'électrons, la charge du noyau déterminant le nombre des électrons et la nature chimique de l'élément; dans un atome normal le nombre des électrons est égal à la charge positive du noyau. Le processus du rayonnement est un changement dans l'énergie de l'atome; ces changements ne peuvent se produire que par passage d'un état d'énergie à un autre, l'énergie de l'a-

tome ne pouvant avoir qu'un nombre fini de valeurs bien déterminées; si cette énergie diminue de E_2 à E_1 la différence est émise sous forme d'une radiation monochromatique de fréquence ν donnée par $h\nu = E_1 - E_2$, h étant la constante universelle de PLANCK.

Pour qu'il puisse y avoir émission il est nécessaire que l'atome soit porté à un état d'énergie supérieur à l'état le plus faible sous lequel le système peut exister. Ceci peut avoir lieu sous l'action d'une élévation de température, ou d'une décharge électrique, ou de l'absorption de la lumière incidente. Dans ce cas, à chaque passage d'un niveau d'énergie à un autre correspondra l'absorption d'un quantum de lumière de fréquence donnée et dans la lumière qui éclaire la substance certaines radiations seront absorbées.

Les spectres d'absorption de molécules, plus compliqués, ne sont pas constitués par des raies mais par des groupes de bandes. Cependant, dans les vapeurs et les gaz sous faible pression, ces bandes peuvent être résolues en systèmes de raies distinctes; ce sont les véritables spectres moléculaires. Dans les solutions employées en général dans l'étude des spectres d'absorption cette structure fine est masquée parce que les molécules sont trop rapprochées. La structure fine des spectres électroniques peut être expliquée. A chaque niveau électronique correspondra un niveau de vibration des molécules avec une valeur de l'énergie peu différente. Le passage d'un niveau électronique à un autre ne va pas donner naissance à une seule raie, mais à une série de bandes séparées de 60 Å environ, car les différents passages d'un état de vibration à un autre se produiront simultanément dans les différentes molécules en même temps

que cette transition électronique. Chaque transition de vibration est aussi associée à des transitions de rotation; si bien que chaque bande sera constituée à son tour par des raies distantes de 1 Å. L'ensemble de ces systèmes de bandes constituera le spectre électronique de la molécule.

Dans les liquides, les forces intermoléculaires interviennent et la structure fine disparaît: on observe seulement des bandes d'absorption plus ou moins larges ou profondes; ce sont les spectres de cette sorte que nous avons cherché à étudier, spectres que donnent d'ailleurs de façon générale les solutions de composés organiques. La position des maxima, et l'intensité de l'absorption pour ces maxima sont les caractéristiques que nous déterminerons. Avant de décrire les appareils et les méthodes employés dans l'étude des spectres, nous donnerons les deux lois générales de l'absorption.

Loi de Lambert.

L'absorption de la lumière étant un phénomène discontinu se produira proportionnellement à l'intensité I de la lumière qui tombe normalement sur la substance et au nombre de molécules rencontrées. Son expression sera donc pour une tranche de substance traversée d'épaisseur dx :

$$\begin{aligned} - dI &= KI dx \\ \text{d'où :} \\ \frac{I}{I_0} &= 10^{-Kl} \end{aligned}$$

expression dans laquelle I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière qui a traversé l'épaisseur l de substance; le produit Kl , égal à $\log_{10} I_0/I$,

définit la densité optique du milieu D . Cette expression définit aussi un coefficient K ou « coefficient d'extinction ».

Loi de Beer.

La loi de BEER fut établie après des mesures quantitatives d'absorption de la lumière rouge par des solutions aqueuses de différents sels organiques.

Elle exprime le fait que le pourcentage de lumière absorbée est proportionnel au nombre total des molécules de la substance absorbante du milieu, ou encore que la probabilité d'absorption d'une certaine quantité de lumière par une molécule absorbante est indépendante des molécules du voisinage.

Si la substance est dissoute dans un milieu non absorbant, l'absorption sera proportionnelle à la concentration c de la solution.

$$K = \epsilon c$$

$$I = I_0 10^{-\epsilon cl}$$

Si la concentration c est exprimée en molécules-gramme par litre, la quantité ϵ représentera l'absorption relative à une molécule-gramme, et sera appelée le coefficient d'extinction moléculaire.

La loi de BEER avait déjà été énoncée par VIERORDT en 1873. Mais les résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs dans les années suivantes, permirent, malgré leur peu de précision, de déceler de nombreux écarts à cette loi, si bien que HULBERT en 1917 crut devoir affirmer que « la loi de BEER était plus une exception qu'une règle générale »; en effet les travaux comme ceux de BALY (1) montrèrent la variation avec la concentration du coefficient d'extinc-

tion moléculaire de certains composés aromatiques et en particulier de la pyridine.

Mais VON HALBAN (2) montra que les écarts à la loi de BEER peuvent être expliqués par des changements dans l'état chimique des molécules absorbantes. Les coefficients d'absorption de solutions d'acide tartrique varient avec la concentration: les travaux de BRUHAT montrèrent que l'on pouvait expliquer cette variation par un déplacement suivant la concentration de l'équilibre entre acide droit et acide gauche; les écarts à la loi de BEER pour les solutions de sels de cobalt qui avaient conduit HULBERT à nier la validité de cette loi, ont permis depuis de mettre en évidence l'existence d'ions complexes. R. TREHIN (4) a étudié les spectres d'absorption de l'acide chlorhydrique et de divers chlorures; il a montré que, pour une longueur d'onde donnée, le coefficient d'extinction croît avec la concentration et passe par un maximum pour des solutions concentrées. La mesure des spectres d'absorption de diverses solutions d'acide chlorhydrique et de chlorures, du gaz chlorhydrique liquéfié et du sel gemme conduit à supposer l'existence en solution d'ions solvatés, et R. TREHIN donne une explication théorique des résultats expérimentaux obtenus.

Dans le cas de solvants polaires il peut y avoir interaction entre le solvant et le corps dissous, et l'on doit employer de préférence comme solvants des carbures saturés ayant un moment électrique permanent nul, ou très faible: hexane, cyclohexane.

Enfin la loi de BEER n'est applicable qu'au cas de solutions diluées: si les molécules absorbantes sont trop rapprochées il peut y avoir entre elles des couplages.

Aperçu historique.

Les premières recherches sur l'absorption ultra-violette furent celles de BREWSTER en 1833. Mais les premiers résultats importants furent ceux de W. - A. MILLER et G.-G. STOKES en 1862; STOKES observait les radiations ultra-violettes après les avoir rendues visibles par fluorescence, mais MILLER utilisait un véritable spectrographe de quartz. Ses résultats étaient qualitatifs et il ne put donner de relation générale entre la structure des molécules et les spectres ultra-violet d'absorption. HARTLEY, en 1872, reprit ces mesures; son appareil était celui de MILLER et sa méthode la suivante: il notait pour des épaisseurs variables d'une même solution les longueurs d'onde pour lesquelles le spectre cessait d'être visible. Les courbes étaient ensuite tracées en portant en ordonnées les logarithmes des épaisseurs, en abscisses les longueurs d'onde; si elle permettait de repérer exactement les positions des maxima d'absorption, cette méthode ne donnait pas avec précision la valeur absolue du coefficient d'extinction moléculaire pour ces maxima. Elle ne permettait pas une comparaison exacte entre les spectres de deux substances différentes et les détails des courbes pouvaient échapper à l'expérimentateur.

BALY reprit les travaux de HARTLEY; il montra qu'il était possible d'attribuer l'apparition de certaines bandes d'absorption, donc d'une couleur, à la présence, dans la molécule du composé considéré, de certains groupements ou « chromophores ».

Mais les premiers résultats quantitatifs furent ceux de V. HENRI. V. HENRI étudia les spectres de composés simples, tandis que les auteurs précédents avaient

mesuré l'absorption de composés très compliqués tels que les alcaloïdes. Il eut le grand mérite d'être le premier à introduire dans le domaine de l'absorption ultraviolette une technique générale et quantitative, et à procéder à des études systématiques de certaines séries homologues. Sa méthode est la suivante: il photographie simultanément sur une même plaque et pour une même épaisseur le spectre de la solution et celui du solvant. Le temps de pose restant fixe pour le spectre de la solution, il fait varier la durée d'exposition pour le solvant; il cherche alors les longueurs d'onde pour lesquelles il y a égalité de noircissement dans deux spectres consécutifs relatifs l'un au solvant, l'autre à la solution.

La loi de noircissement de SCHWARZSCHILD permet d'écrire:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{t_0}{t} \right)^n$$

I_0 est l'intensité de la lumière qui a traversé le solvant, I celle de la lumière qui a traversé la solution, t et t_0 les temps de pose relatifs à la solution et au solvant.

On détermine le coefficient n relatif à la plaque photographique employée et on a:

$$\epsilon = \frac{1}{cd} \log_{10} \frac{I_0}{I} = \frac{n}{cd} \log_{10} \frac{t}{t_0}$$

A l'aide de cette méthode V. HENRI montra que le spectre d'absorption d'un composé donné n'est pas caractéristique de la molécule tout entière, mais seulement de certains radicaux; il étendit à l'ultra-violet la notion de chromophore et essaya de déduire la forme du spectre de la connaissance de ces chromophores; il étudia le

cas plus complexe où deux chromophores sont présents dans la molécule et il montra que le caractère général du spectre d'absorption se trouve modifié, surtout si ces deux radicaux sont très voisins.

La méthode de V. HENRI a donné d'excellents résultats, mais elle nécessite la mesure pour chaque plaque d'un certain coefficient n variable. Les méthodes actuelles emploient les mêmes temps de pose pour le solvant et la solution, et photographient simultanément les deux spectres correspondants sur la même plaque; on fait varier l'intensité correspondant au solvant d'une quantité connue à l'aide d'un système polariseur, ou d'un secteur tournant d'angle variable, ou à l'aide de diaphragmes.

La source lumineuse peut donner soit un spectre continu (tube à hydrogène en atmosphère sèche), soit un spectre de raies.



DEUXIÈME PARTIE

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage

Source de lumière.

Les auteurs qui étudièrent antérieurement les spectres d'absorption dans l'ultra-violet employaient en général des sources donnant des spectres de raies. V. HENRI, en particulier, utilisait l'étincelle jaillissant entre deux électrodes d'aluminium dans l'eau; d'autres auteurs emploient des électrodes de tungstène ou d'uranium. Les spectres ainsi obtenus permettent des mesures de longueurs d'onde très précises, mais ils ne donnent pas des valeurs bien exactes du coefficient d'extinction moléculaire dans certaines régions du spectre ne présentant que peu de raies.

Nous avons employé dans nos expériences un tube à hydrogène à grande intensité de CHALONGE et LAMBREY, donnant un spectre continu. On sait, en effet, que l'on peut dans certaines conditions obtenir soit le spectre de raies ou spectre de BALMER, soit, en variant les conditions d'excitation et de construction du tube, un spectre continu de l'hydrogène dans l'ultra-violet (6).

Le tube que nous employons au laboratoire a été construit par la maison SCAD. Il comprend un tube capillaire K, dont les extrémités sont évasées et dans lesquelles sont logées les électrodes F et F; le tout est entouré d'un manchon de verre où se fait une circulation d'eau; l'une des extrémités du tube est terminée par un fond rond; à l'autre extrémité est soudée une glace de quartz à faces parallèles; en G est un petit réservoir qui contient un métal alcalin et qui assure la siccité parfaite de l'atmosphère du tube.

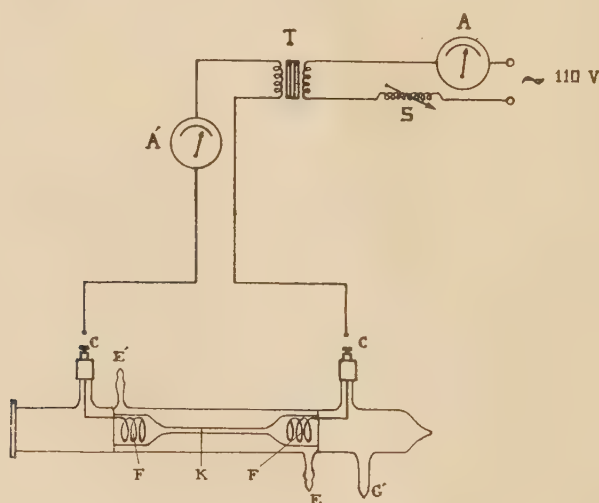


Fig. 1

Le tube fonctionne sous 2.000 volts avec une intensité de 150 à 200 milliampères; une self réglable permet de faire varier l'intensité du courant. Deux ampèremètres A et A' sur le primaire et sur le secondaire permettent de contrôler avant chaque expérience l'intensité du courant que nous avons fixée à 3,2 ampères pour le primaire, 150 milliampères pour le secondaire.

L'emploi de ce tube présente de nombreux avantages:

a) Il constitue une source de lumière de brillance très grande; les temps de pose sont ainsi faibles (quelques secondes) et les densités photographiques obtenues permettent de bonnes mesures photométriques.

b) La source de lumière est suffisamment étendue pour que l'on puisse régler le spectrographe de telle sorte que les cuves contenant la solution ou le solvant soient éclairées de façon identique; nous avons d'ailleurs vérifié avant chaque expérience le réglage du tube en mesurant au microphotomètre les noircissements correspondant aux deux cuves.

c) Le spectre qu'il donne est continu, et correspond par conséquent à une répartition continue de l'énergie lumineuse; la précision des mesures faites sera donc la même pour toutes les longueurs d'onde.

Il présente cependant l'inconvénient de ne pas permettre une lecture directe des longueurs d'onde. Mais le spectrographe dont nous disposons possède un dispositif permettant de photographier sur la plaque une échelle de longueurs d'onde en même temps que le spectre à étudier; nous avons d'ailleurs étalonné cette échelle par comparaison avec le spectre étalon du fer. Les indications qu'elle donne s'écartent des valeurs exactes de 5 Å pour 2.200 Å à 20 Å pour 3.500 Å.

Le spectrographe.

Le spectrographe utilisé par nous était le E 316 de la maison HILGER; c'est un appareil à optique de quartz.

En effet, le verre ordinaire qui est employé pour l'étude du spectre visible ne laisse pas passer les radiations de longueurs d'onde inférieures à 3.500 Å; avec certains flints spéciaux, dits uviols, on peut cependant atteindre 3.200 Å; le quartz que nous avons utilisé permet d'atteindre 1.850 Å. Mais au-delà de 2.150 Å, vers les faibles longueurs d'onde, les plaques utilisées n'ont pas semblé sensibles. Nos études se rapporteront donc à la zone 2.150-3.700.

Le prisme de quartz utilisé est un prisme de CORNU de 42 mm. de haut sur 65 mm. de large à la base, formé de deux demi-prismes de quartz droit et gauche collés par de la glycérine; le baume de Canada présente une absorption très importante dès 3.100 Å. Sans cet artifice, par suite du phénomène de biréfringence circulaire, les deux vibrations circulaires privilégiées qui se propagent dans le quartz, donneraient naissance à deux ondes réfractées dont les plans d'onde ne coïncident pas; à un rayon incident correspondraient deux rayons émergents, faisant entre eux un certain angle, et les raies des spectres obtenus seraient élargies ou même dédoublées sur la plaque.

Les lentilles sont des lentilles de quartz de 610 mm. de distance focale pour la raie D du sodium; elles sont très soigneusement taillées et sont limitées par des surfaces asphériques contrôlées par interférométrie. Les images de la fente sur le spectre seront à une distance du prisme qui croît du violet au rouge, et le châssis portant la plaque devra être fortement incliné (72°) sur l'axe moyen du système dispersif. La plaque sera encore courbée dans le châssis pour corriger les défauts d'achromatisme des lentilles; l'ensemble du châssis porte-plaque aura par conséquent une grande rigidité

ce qui est parfaitement réalisé dans le spectrographe que nous possédons. Le spectrographe est de construction entièrement métallique; il repose sur la table d'expérience par quatre pieds massifs; l'inclinaison du châssis est réglable ainsi que les positions des lentilles et du prisme. Une des qualités les plus importantes de notre appareil est sa grande dispersion qui est de 0,1 mm. par Å vers 2.600 Å. Il est en effet indispensable de s'assurer d'une dispersion suffisante de l'appareil; quand on étudie une région du spectre où la courbe d'absorption varie très rapidement, il est très important de faire des mesures pour une longueur d'onde bien définie que l'on puisse repérer d'une façon certaine: une faible variation de λ amènerait en effet une grande variation de ϵ et pourrait fausser les résultats; ceci importe surtout dans l'étude comparée des spectres de corps voisins. Une crémaillère permet de déplacer le châssis dans son plan et de prendre sur une même plaque toute une série de spectres. Un dispositif spécial, constitué par une règle graduée que l'on peut mettre en contact avec la plaque et que l'on éclaire à l'aide d'un système à grande ouverture pratiqué dans l'armature du spectrographe, permet de photographier sur chaque plaque une ou plusieurs échelles de longueurs d'onde.

Les cuves d'absorption.

V. HENRI utilisait pour ses mesures des cuves à fenêtres de quartz de longueur variable (2 à 100 mm.). Les méthodes actuelles sont caractérisées par l'existence d'un système duplicateur qui permet de photographier en même temps les spectres du solvant et de la solution; les erreurs dues aux temps de pose et aux varia-

tions dans le régime de la source sont ainsi supprimées; de plus, les quantités de lumière réfléchies ou réfractées par les surfaces de séparation: quartz-air et liquide-quartz, sont les mêmes pour les deux spectres et, si la source est suffisamment étendue et parfaitement bien centrée, les mesures quantitatives des noircissements des deux spectres seront dénuées de toute erreur provenant de l'inégalité d'éclairement des deux cuves. Nous utilisons le dispositif réalisé par la maison KIPP, d'a-

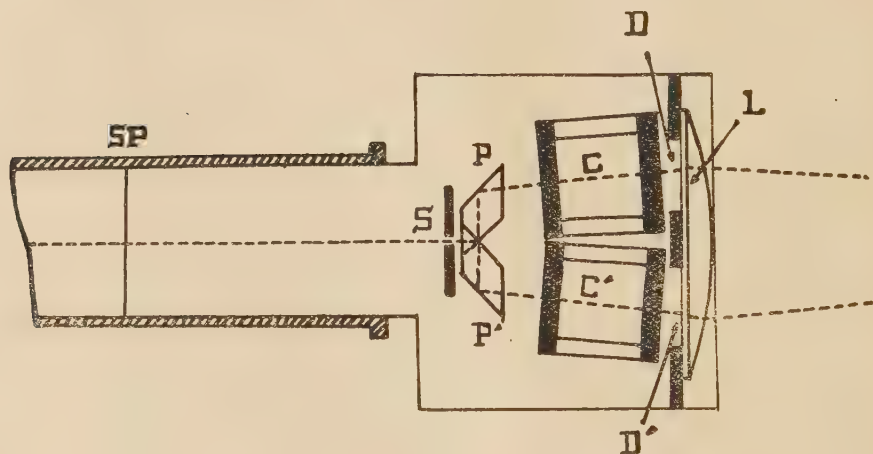
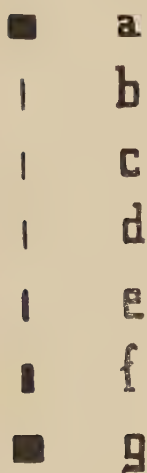


Fig. 2

près MOLL, BURGER et REICHERT; le principe en est la construction pour chaque longueur d'onde de la courbe de noircissement de la plaque photographique qui permet, connaissant la densité optique du spectre de la solution, de calculer pour chaque longueur d'onde le rapport I/I_0 .

Le rayonnement lumineux qui provient du tube à hydrogène traverse la lentille de quartz L derrière laquelle est monté un disque percé de 2 ouvertures circulaires D et D'.

Les faisceaux lumineux traversent ensuite deux cuves de quartz C et C' contenant l'un le solvant, l'autre la solution; il tombe sur deux prismes de quartz P et P' placés l'un au-dessous de l'autre devant la fente S qui constitue la fente d'entrée du spectrographe. Cette fente S comprend une série d'ouvertures



rectangulaires a b c d e f g, les largeurs des ouvertures extrêmes a et g sont les mêmes, tandis que les largeurs des fentes de g à a varient suivant une progression géométrique de raison $\frac{1}{2}$; la lumière qui a traversé la solution est reçue sur la fente a, celle qui a traversé le solvant sur les six autres fentes. On obtient ainsi sept spectres sur la plaque. Les 6 spectres supérieurs correspondent au solvant et à des intensités d'éclairement $I_0, \frac{I_0}{2}$ et le septième à la solu-

tion et à une intensité I. Nous verrons dans le chapitre suivant comment on peut, en mesurant pour une longueur d'onde donnée le noircissement de chaque spectre, calculer pour cette longueur d'onde le rapport $\frac{I}{I_0}$

Les cuves sont constituées par des cylindres de verre parfaitement rodés sur lesquels sont appliquées, par un système métallique, des fenêtres rondes de quartz; la longueur des cuves a été mesurée une fois pour toutes avec une très grande précision, ce qui constitue un énorme avantage sur les tubes à longueur variable tels que les tubes de BALY. Les cuves de REICHERT présentent également le grand avantage de se démonter

et de pouvoir être nettoyées complètement et facilement entre chaque expérience.

Les solvants.

Nous exposerons tout d'abord les exigences auxquelles doit répondre le solvant: transparence, pureté, commodité; nous indiquerons ensuite l'influence du solvant sur la solution.

A) Les solvants employés doivent être transparents dans la région étudiée. Les solvants organiques tels que le benzène, l'acétone, la pyridine sont ainsi éliminés. L'alcool éthylique que nous avons employé est transparent dès 1.980 Å, l'eau distillée dès 1.900, et le cyclohexane dès 1.900 Å. Nous avons mesuré leur transparence avant chaque série d'expériences. Le solvant doit être très pur; il ne doit pas surtout contenir d'impuretés présentant une absorption marquée dans l'ultra-violet: nous avons dû abandonner l'alcool absolu du commerce préparé par la méthode azéotropique, car les spectres obtenus présentaient de façon très nette les bandes caractéristiques du benzène entre 2.400 et 2.700 Å. Nous avons redistillé l'eau distillée avant chaque expérience et nous avons vérifié par spectrographie qu'elle ne contenait pas d'impuretés absorbantes. Le cyclohexane s'est montré aussi très transparent jusque 2.200 Å. Nous avons utilisé intentionnellement ces solvants courants afin que nos mesures puissent être facilement reproduites en tout laboratoire et être utilisées comme moyen commode d'identification ou de contrôle.

B) Nous avons vu que l'on pouvait en général expliquer les écarts à la loi de BEER par une action du

solvant sur le corps dissous; l'influence du solvant fut reconnue depuis fort longtemps; BALY et V. HENRI ont remarqué ce fait et ont cherché à l'expliquer.

En général, l'action du solvant est faible: la courbe d'absorption n'est pas modifiée dans sa forme générale et on remarque plutôt un glissement vers les plus grandes ou les plus faibles longueurs d'onde des maxima d'absorption: c'est le cas des cétones.

Mais il peut arriver que la courbe soit complètement transformée: le phénol en solution hexanique présente trois bandes très marquées entre 2.600 et 2.800 Å; en solution alcoolique, les travaux antérieurs indiquent une courbe ne présentant plus qu'une bande très large avec un maximum vers 2.700 Å. Nous noterons cependant que, ayant repris la question, notre méthode nous a permis de mettre en évidence ces trois bandes nettement moins marquées que dans l'hexane, mais cependant très apparentes à 2.650, 2.720 et 2.790 Å. L'aniline dans l'hexane présente six bandes, dans l'alcool il n'y a plus qu'une seule bande.

Il peut y avoir une transformation complète de la molécule absorbante sous l'action du solvant: le chloral par fixation d'eau donne un hydrate, les acides β cétoniques donnent sous l'action de certains solvants des formes énoliques présentant des spectres différents. Dans le cas de solvants polaires enfin, il peut y avoir des associations entre les molécules du solvant et les molécules du corps dissous. On montre que c'est en solution dans les carbures saturés: hexane et cyclohexane, que les spectres d'absorption se rapprochent le plus du spectre des corps purs à l'état gazeux.

Le plaques photographiques.

Le problème de l'absorption ultra-violette que nous avons étudié est un problème de photométrie photographique: il s'agit en effet de déduire les deux intensités I et I_0 de l'étude du noircissement de deux spectres correspondant l'un au solvant, l'autre à la solution. Il est donc essentiel avant toutes choses d'étudier les plaques photographiques et nous croyons utile de donner ici quelques définitions et les lois du noircissement de ces plaques. D'ailleurs, tout calcul d'erreur, toute discussion relative à la valeur d'une méthode de photométrie photographique implique la connaissance détaillée de ces lois du noircissement. Ces lois ne sont d'ailleurs pas absolument rigoureuses, le noircissement d'une plaque dépendant d'un trop grand nombre de facteurs.

Le noircissement d'une plaque sera défini par l'absorption qu'elle exerce sur un faisceau lumineux qui la traverse. Si l'on reçoit sur une plaque un faisceau lumineux d'intensité I_0 , le faisceau après traversée aura subi une absorption et aura une intensité I ; on appelle opacité de cette plaque le rapport I_0/I .

$$O = \frac{I_0}{I}$$

La transparence T sera égale à I/I_0

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{O}$$

La densité de la plaque sera alors définie comme le logarithme décimal de l'opacité:

$$D = \log_{10} O = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Nous retrouvons ici l'expression de la densité de toute couche absorbante, verre, liquide ou solution telle que nous l'avons définie précédemment.

Les lois du noircissement. — Quand une plaque photographique a été exposée à un éclairage uniforme, puis développée et fixée, elle a subi un noircissement défini par sa densité optique D , qui dépend, pour une plaque et une longueur d'onde données de l'intensité de la lumière qui l'a impressionnée, de la durée de l'impression et des circonstances du développement.

Loi du noircissement en fonction de l'éclairement, à temps de pose égal. — Pour des surfaces voisines d'une plaque photographique, et pour un temps constant d'exposition, la densité de noircissement est reliée au logarithme de l'intensité I_0 de lumière incidente par la courbe de la figure 4.

On obtient une partie rectiligne, caractérisée par son coefficient angulaire, et deux parties courbes de part et d'autre correspondant aux zones de sous-exposition et de surexposition; la loi qui relie la densité D au logarithme de l'intensité n'est linéaire que dans cette partie rectiligne.

On a alors:

$$D = A + \gamma \log I_0$$

Dans toute mesure de photométrie on doit employer des densités correspondant à la partie rectiligne de cette

courbe. Les plaques donnant les plus grands contrastes sont celles qui possèdent un γ assez grand: dans ce cas, en effet, à une faible variation du $\log I_0$ correspondra une variation importante de D .

Influence du développement. — Des résultats expérimentaux ont montré que si la durée du développement augmente, le coefficient angulaire de la partie

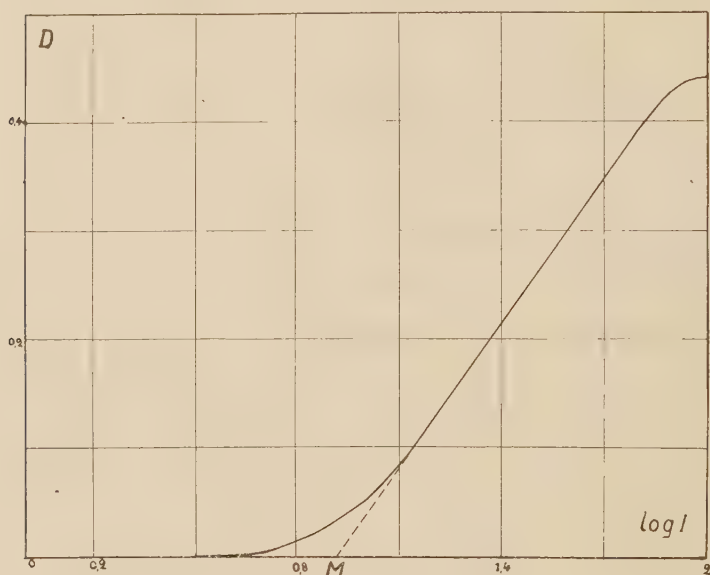


Fig. 4

rectiligne de la courbe croît et tend vers une certaine limite; le point M , intersection de la droite avec l'axe des abscisses, reste fixe et la droite pivote autour de ce point. L'équation de la droite est donc:

$$D = \gamma \log \frac{I_0}{I_{0m}}$$

$\log I_{0m}$ étant l'abscisse du point M .

On devra, par conséquent, dans toute mesure de photométrie photographique, pousser suffisamment le développement pour avoir un facteur de contraste γ assez grand.

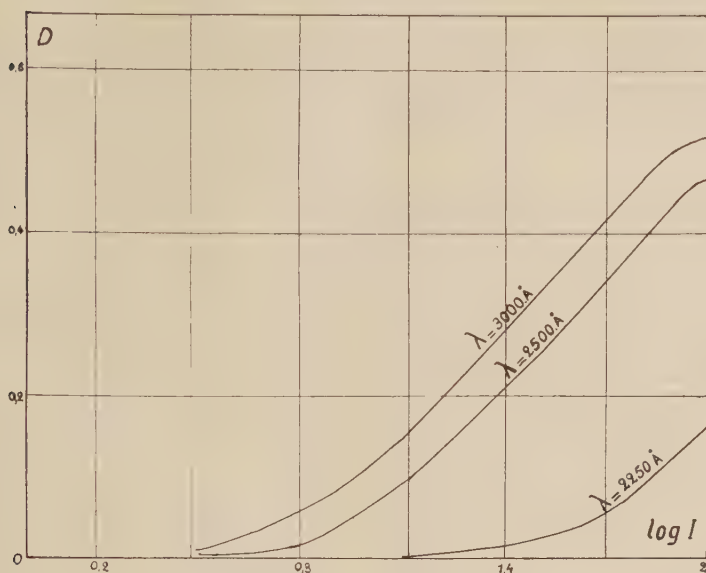


Fig. 5

Loi du noircissement en fonction du temps de pose.

— C'est la loi de SCHWARZSCHILD qui s'exprime ainsi:

La densité obtenue avec une intensité d'éclairement I et un temps de pose t est une fonction du produit It^n , n désignant un exposant, en général inférieur à 1, et caractéristique de chaque plaque.

C'est sur cette loi qu'est basée la méthode de mesure de V. HENRI.

Nous avons employé les plaques LUMIÈRE, étiquette bleue, anti-halo, en verre extra-mince (à cause

de la courbure du champ). Nous en avons étudié les caractéristiques et nous avons obtenu les résultats suivants.

- a) le coefficient γ est de l'ordre de 0,45.
- b) l'abscisse du point M est de 0,8.
- c) la variation avec la longueur d'onde du coefficient γ est faible: $1/2$ pour 3.500 Å.
 $1/3$ pour 2.250 Å (fig. 5).

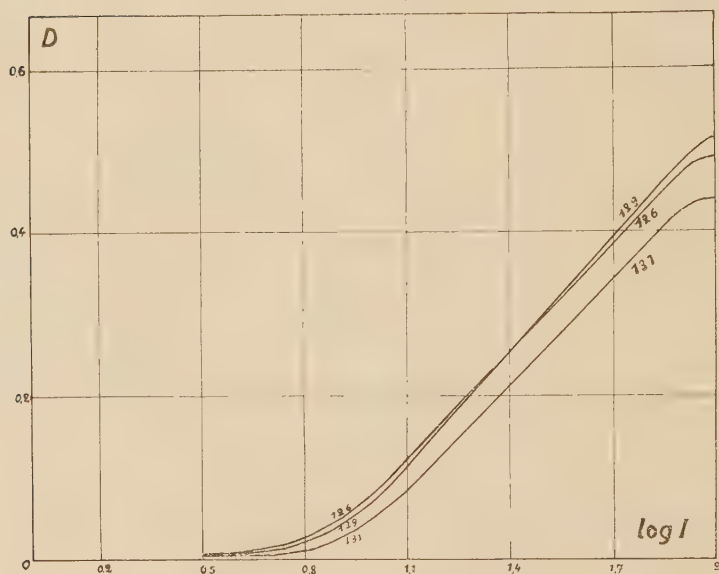


Fig. 6

Nous avons choisi ces plaques parce qu'elles présentaient les avantages suivants:

1° Elles possèdent un coefficient γ assez faible de l'ordre de 0,4: à une faible variation de densité correspondra une forte variation de $\log I_0$.

2° L'abscisse du point M est de 0,8 pour une longueur d'onde moyenne de 2.800 Å; la sensibilité de

la plaque, qui est d'autant plus grande que le point M est plus près de l'origine, sera donc grande.

3° Nous avons tracé les courbes de noircissement de plaques Lumière différentes (fig. 6) : cette courbe varie, quoique assez peu, pour une même longueur d'onde suivant la plaque étudiée. Quand nous voudrions comparer avec certitude les spectres de deux corps voisins nous les photographierons donc sur la même plaque et dans une même région.

4° Le grain de la plaque, suffisamment fin, permet des mesures au microphotomètre; nous l'avons vérifié en enregistrant les déviations du microphotomètre pour différents spectres d'émission.

5° Les plaques sont très minces et se courbent facilement dans le châssis; nous avons dû abandonner les plaques Ilford à cause de leur trop grande rigidité.

Nous avons employé pour le développement des plaques une solution concentrée de Rhodinal que nous avons diluée à 1/30. Le temps du développement a été fixé à 2 minutes 30; on a eu soin d'agiter constamment les plaques dans le révélateur pour éviter l'effet Eberhard. Les plaques ont été fixées dans une solution acide d'hyposulfite de soude, puis séchées à l'abri des poussières qui pourraient amener des erreurs au microphotomètre.

Le dépouillement des clichés au microphotomètre.

Il restait à étudier les spectres ainsi obtenus et à mesurer pour chaque longueur d'onde le rapport I/I_0 ; nous avons mesuré la densité des sept spectres obtenus à l'aide d'un microphotomètre étudié et monté au laboratoire.

Le microphotomètre.

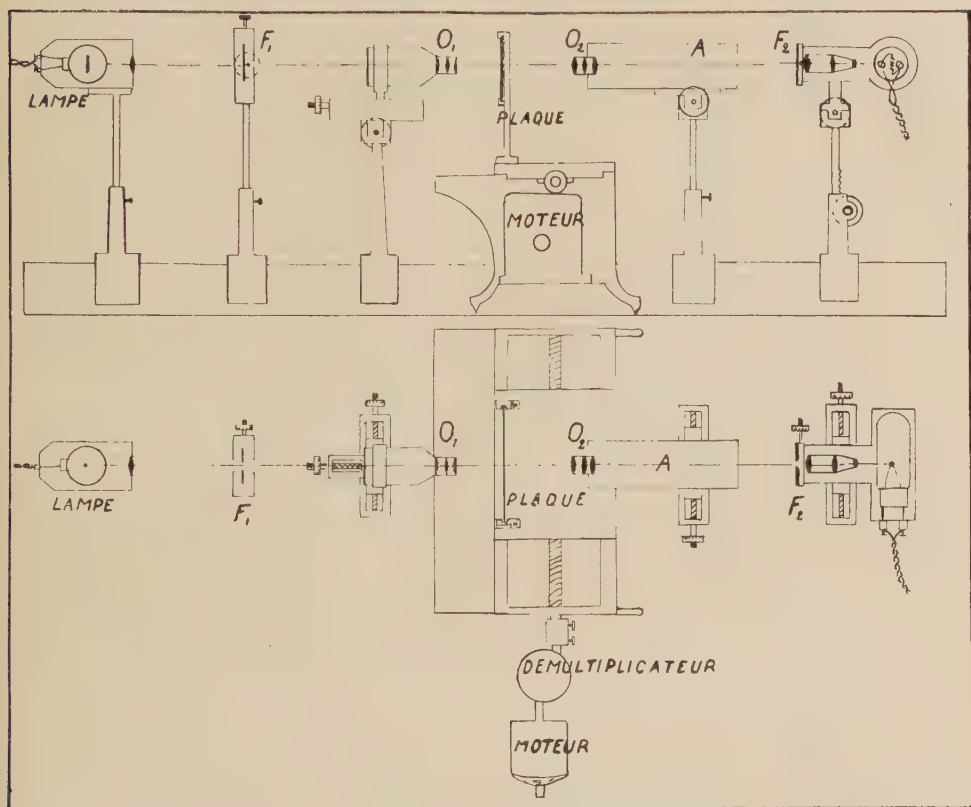
Les microphotomètres visuels ne semblent pas permettre des mesures rapides et suffisamment précises. Par ailleurs, les microphotomètres objectifs du commerce (KIPP, ZEISS, CHALONGE, SANNIÉ) étaient trop coûteux pour notre laboratoire. C'est pourquoi, utilisant du matériel déjà existant, et ayant en vue la réunion du plus grand nombre possible d'avantages, le laboratoire de physique a conçu et réalisé un microphotomètre qui lui est propre.

Le principe de tous ces appareils — il en existe un grand nombre de modèles, ce qui montre qu'aucun ne réunit tous les avantages possibles — est à peu près le même. Un système optique fournit un pinceau lumineux de très petite dimension; la partie à explorer de la plaque photographique se trouve au point le plus étroit du faisceau, et se déplace perpendiculairement à l'axe. La lumière qu'elle laisse passer est reprise par un système optique qui l'envoie sur un appareil traduisant en courants électriques les flux lumineux qu'il reçoit.

Le microphotomètre du laboratoire a été décrit par M. P. DONZELOT dans sa thèse (38).

Il devait permettre le dépouillement de plaques d'absorption dans l'ultra-violet, et des spectres d'émission provenant d'un spectrographe HILGER E. 316. Il devait donc être à la fois très sensible et doué d'un pouvoir séparateur assez grand. Nous n'avons pas pensé faire avec cet appareil des mesures de longueurs (mesures de λ) qui, lorsqu'elles nécessitent une bonne précision, relèvent de la machine à mesurer les spectrogrammes; de plus, nous désirions: a) que l'appareil fût stable pour que ses indications aient une va-

leur certaine; *b*) des mesures rapides (d'où nécessité de posséder un changement de vitesse); *c*) qu'enfin la relation entre la déviation du galvanomètre et le flux



MICROPHOTOMETRE

lumineux fût linéaire pour éviter de ce fait tout calcul subséquent.

Description. — L'ensemble est fixé sur un banc d'optique triangulaire lequel est solidement assujéti à un socle de maçonnerie. L'image d'un filament lumineux (lampe six volts, 4 amp., alimentée par des accu-

mulateurs de 90 AH) est projetée par un condenseur sur une fente F_1 . Un objectif de microscope O_1 donne de F_1 une image réduite dans le plan où se meut la plaque à dépouiller montée dans un châssis. Le mouvement latéral de cette plaque est commandé par une manivelle. Un objectif O_2 projette l'image de F_1 sur une fente F_2 derrière laquelle est l'instrument récepteur.

Partie optique. — C'est un accessoire très important. On peut avoir tendance à considérer que la formation d'une image nette d'une source lumineuse par un système centré, donnera sur la plaque une zone éclairée parfaitement définie. Il n'en est rien: après réduction, la couche d'argent se comporte comme un milieu trouble, car elle est discontinue. Les régions de la plaque avoisinant la zone éclairée, ou se trouvant dans cette zone, produiront une diffusion plus ou moins intense suivant qu'elles sont plus ou moins opaques. Nous signalerons que cette perturbation peut devenir très importante pour des densités élevées (clichés de raies) et surtout lorsqu'on emploie des fentes exploratrices très fines. Nous avons d'abord employé comme source lumineuse un filament rectiligne; malgré les précautions prises — diaphragmes, tubes noirs — la diffusion est restée trop grande. Nous avons obtenu de meilleurs résultats en projetant l'image du filament sur une fente F , et en utilisant cette fente comme source de lumière; mais malgré tout, il y a un résidu de diffusion non négligeable, et qui peut fausser les résultats. Il est apparu indispensable de placer au contact de la plaque, une fente qui diaphragme les faisceaux utiles, élimine les faisceaux aberrants, et délimite effectivement sur la plaque une zone parfaite-

ment définie. Des difficultés mécaniques nous ont amenée à renoncer à l'emploi d'une fente réelle, et à utiliser un diaphragme virtuel: l'image, donnée par l'objectif O_2 d'une fente F_2 placée convenablement, au voisinage du récepteur, en un endroit où l'on a toute commodité de centrage et de manipulation. Nous avons vérifié visuellement que l'objectif O_2 présentait un stigmatisme excellent dans les conditions d'emploi, même en utilisant pour éclairer F_2 un cône de beaucoup plus grande ouverture que le cône que lui envoie O_2 . Cette disposition du diaphragme, déjà signalée, est celle du microphotomètre visuel de MM. FABRY et BUISSON.

Partie électrique. — Les microphotomètres existants font appel comme appareils récepteurs:

a) *A des piles thermoélectriques:* elles sont stables, ont entre le flux lumineux et la déviation une relation linéaire. Leur résistance de l'ordre de quelques dizaines d'ohms, s'adapte fort bien aux galvanomètres sensibles en volts. Leur principal inconvénient est leur inertie, de l'ordre de deux secondes.

b) *A des couples thermoélectriques:* les propriétés sont les mêmes que précédemment. L'inertie est réduite à 0,8 secondes pour les couples sensibles, placés dans le vide, que nous avons à notre disposition.

c) *A des cellules à couche d'arrêt:* elles n'ont pratiquement pas d'inertie; leur sensibilité est très bonne. Leur résistance est de l'ordre de 1.000 ohms environ. Nous avons pu obtenir un montage où, moyennant l'emploi de filtres, la relation flux lumineux — courant était linéaire. Elles sont très sensibles à la lumière diffusée ou à la lumière parasite. Les montages réa-

lisés n'avaient cependant pas la stabilité de ceux obtenus avec la pile ou le couple, quoique nettement plus sensibles. Elles ont semblé assez fidèles.

d) *A des cellules photoémettrices* couplées à un amplificateur. Le type d'amplificateur est un de ceux étudiés antérieurement (39) : ceux à bigrille basse tension F P 54 sont ceux qui ont donné les meilleurs résultats.

La sensibilité atteinte ici est remarquable et dépasse de loin tout ce qui peut être utilisable en microphotométrie. Nous avons réussi des ensembles cellules-ampli. à déviation linéaire.

D'autres publications donneront les résultats d'études entreprises dans ce but. L'inertie d'un tel ensemble est celle du galvanomètre; la fidélité s'est révélée très bonne, pendant la période de une année, où nous avons fait des essais. Ces cellules sont par contre assez sensibles à la direction du vecteur lumineux, mais dans le montage employé, l'azimuth est invariable et la fidélité excellente. Ces cellules sont très sélectives et suivant la nature de la cathode réagissent tantôt au bleu (couche de potassium), tantôt au rouge (couche de caesium); la sélectivité n'est pas un avantage, car avec le vieillissement du filament de la lampe éclairante on peut observer une variation de la sensibilité due à la variation de l'émission. Il est nécessaire ici de contrôler sévèrement l'alimentation du filament.

Plutôt que de choisir entre les différents récepteurs possibles, nous avons construit un appareil susceptible de les utiliser tous. Le tube permet d'adapter l'un ou l'autre de ces récepteurs munis d'une tubulure adéquate. Nous avons surtout utilisé le couple, et quand

une sensibilité plus grande était nécessaire, une cellule de l'un ou l'autre type. Néanmoins nos préférences vont nettement à l'emploi du couple dans le vide, lequel, associé à un galvanomètre de ZERNIKE Zc, nous a donné une sensibilité atteignant pratiquement la limite de ce qui est compatible avec le grain des plaques et la formation en essaims des grains d'argent réduit, qu'on rencontre surtout avec les plaques ultrasensibles employées.

Notons d'ailleurs que l'adapteur A peut recevoir un oculaire qui nous permet de faire une excellente mise au point de l'image de F sur la plaque à étudier.

Les forts noircissements sont peu avantageux car les déviations du galvanomètre sont trop petites, et les erreurs relatives deviennent alors notables. De trop faibles noircissements sont également gênants à cause de l'importance prépondérante du grain de la plaque. Les plaques permettant les meilleures mesures correspondent à des densités de l'ordre de 0,6 et paraissent peu contrastées à l'œil: elles correspondent à des temps de pose plus faibles, ce qui n'est pas négligeable. Il est nécessaire de prendre pour le séchage des plaques de sérieuses précautions: empêcher tout dépôt de corps étrangers, et manipuler avec soin la plaque au cours de son traitement. Si un accident de la courbe paraît anormal, il faut faire un enregistrement nouveau, le spot explorateur étant placé au-dessus, puis au-dessous de sa position primitive. On ne tiendra compte de l'accident que s'il se reproduit.

Un des facteurs importants dans l'utilisation d'un microphotomètre consiste dans l'emploi d'une vitesse convenable pour le passage de la plaque devant le spot. Il est nécessaire alors de considérer l'inertie de l'ensem-

ble récepteur-galvanomètre. La règle que nous avons adoptée est la suivante: le temps que met le spot à se déplacer de sa propre largeur doit être supérieur, ou au moins égal à l'inertie de l'ensemble. Et ceci permet de déterminer la vitesse de passage, si on se fixe la largeur du spot (cas des spectres de raies), ou bien la largeur du spot, si on se fixe la vitesse de passage (cas des spectres de bandes ultra-violetes). Par exemple, avec l'ensemble couple-galvanomètre de MOLL, dont la période est 1,2 sec., une vitesse de passage de 1 mm. à la minute demande l'emploi d'un spot explorateur de dimension minimum:

$$1 \text{ mm.} \times \frac{1,2}{60} = 0 \text{ mm. } 02 \text{ ou } 20 \mu$$

La pile et le Zernike ayant une période de 8 sec., on peut avec une vitesse de 0,33 mm. à la minute prendre une fente de:

$$0 \text{ mm. } 33 \times \frac{8}{60} = 0 \text{ mm. } 04 \text{ environ, ou } 46 \mu$$

Sachant que le grandissement de l'objectif O_1 est 11 dans la position d'emploi, on en déduit la largeur à donner à la fente F_1 . L'emploi d'un galvanomètre mal amorti et d'une vitesse de passage de plaque, — ou d'une largeur de spot —, mal choisies donne une courbe nettement déformée et dont les indications ne sont plus exactes. D'où la nécessité de porter à ce point une grande attention, le récepteur ayant une période toujours au moins égale à celle du galvanomètre employé.

Contrôle de l'appareil. .

a) *Lumière parasite.* — L'emploi d'un petit écran de 0 mm. 96 et d'un spot explorateur de même dimension a montré que le récepteur ne reçoit pas de lumière parasite mesurable. De plus la forme de la courbe enregistrée avec un écran noir large à bords nets est très voisine d'un rectangle, ce qui justifie les considérations précédentes sur la vitesse de passage de la plaque devant le spot.

b) *Sensibilité.* — Les différentes combinaisons possibles donnent toutes les sensibilités désirables. En pratique, nous n'avons pas employé de sensibilité dépassant celle qui correspond à une déviation de 30 cm. pour une fente de 0 mm. 03 sur 0 mm. 5, la densité du cliché passant de 0,9 à 1,2. L'exploration de clichés ordinaires requiert une sensibilité beaucoup moins grande.

c) *Stabilité.* — La stabilité de l'ensemble avec un couple ou une pile est parfaite. L'enregistrement à flux constant donne une droite, et avec quelques précautions, une dérive nulle. L'obtention d'une excellente stabilité avec une cellule photoémettrice et un amplificateur a demandé bien plus de temps; nous sommes néanmoins arrivée à faire des enregistrements avec une sensibilité telle qu'elle serait inutilisable pratiquement, la dérive ne dépassant pas 1 cm. en 4 heures, les accidents de la courbe étant de l'ordre du millimètre.

d) *Matériel utilisé.* — Il existait au laboratoire et servait à d'autres séries de mesures. La pile et le couple thermoélectrique provenaient de KIPP, ZONEN, à

Delft. Nous avons utilisé surtout le couple qui est placé dans le vide. Il est constitué par une soudure constantan-manganiné ; il se présente sous la forme d'une lamelle rectiligne de 0 mm. 1 de largeur, 5 mm. de longueur et 0,5 micron d'épaisseur. Les deux extrémités sont fixées à deux tiges épaisses fixées dans une ampoule de verre où on a fait un vide élevé. L'ensemble est placé dans un tube de laiton massif, à double paroi. En avant, derrière le diaphragme O_2 se trouve un objectif qui concentre sur la soudure le rayonnement incident; en arrière, un oculaire permet de mettre approximativement l'appareil au point. Mais le meilleur réglage s'obtient en recherchant, pour un éclaircissement donné, la déviation maximum du galvanomètre. Le temps nécessaire à un réglage complet est de l'ordre de quelques minutes à peine, grâce aux vis à faible pas permettant le déplacement des différentes pièces suivant trois axes.

Mesure des intensités. Appréciation des résultats.

Le microphotomètre permet de mesurer la densité correspondante à chacun des spectres d'intensité I_0 , $I_0/2$, $I_0/4...$ et I obtenus sur la plaque; on trace pour chaque longueur d'onde la courbe caractéristique de la plaque, et on mesure le coefficient γ ; si la densité du spectre que l'on étudie se situe dans la portion rectiligne de cette caractéristique on pourra écrire, k étant une constante déterminée pour chaque plaque:

$$\log I = K + \frac{1}{\gamma} d$$

Les indications i données par le microphotomètre obéissent à la loi:

$$i = i_0 10^{-d}$$

i_0 étant l'indication donnée pour les régions transparentes de la plaque et i celles données pour la région étudiée.

On peut écrire:

$$d = \log i_0 - \log i$$

et

$$\log I = A - \frac{1}{\gamma} \log i$$

Supposons que l'indication donnée par le spectre d'intensité $I_0/2 = 50$, soit a_{50} , que l'indication donnée pour le spectre d'intensité 25, soit a_{25} et que x soit l'indication donnée pour le spectre d'intensité I , x étant compris entre a_{50} et a_{25} ;

on pourra écrire:

$$\log 25 = A - \frac{1}{\gamma} \log a_{25}$$

$$\log 50 = A - \frac{1}{\gamma} \log a_{50}$$

$$\log I = A - \frac{1}{\gamma} \log x$$

L'intensité I sera comprise entre 25 et 50, et on pourra calculer cette intensité I par l'équation:

$$\frac{\log I - \log 25}{\log 50 - \log 25} = \frac{\log a_{25} - \log x}{\log a_{25} - \log a_{50}}$$

soit:

$$\log \frac{I}{25} = \log 2 \frac{\log a_{25} - \log x}{\log a_{25} - \log a_{50}} \quad (1)$$

formule qui donne I en fonction de a_{25} , a_{50} et x;

La loi de BEER donne entre les intensités I_1 et I_2 de la lumière qui a traversé le solvant et la solution la relation;

$$I_2 = I_1 10^{-D}$$

D étant la densité optique du milieu. D est relié au coefficient d'extinction moléculaire ϵ par la relation:

$$D = \epsilon c l$$

c étant la concentration moléculaire de la solution, l la longueur en centimètres du milieu traversé.

On calculera les valeurs de ϵ pour chaque valeur de log I, et on construira les courbes d'absorption en portant les logarithmes décimaux de ϵ en fonction de λ ; cette représentation a l'avantage de permettre sur un même graphique la représentation de la courbe d'absorption tout entière; mais elle a l'inconvénient de diminuer les hauteurs des bandes et par conséquent de masquer certains détails de la courbe, étant entendu que la précision et la fidélité des mesures permettent d'affirmer ces détails, ce qui n'est pas toujours le cas dans les études antérieures.

La valeur des mesures que nous avons faites sera déterminée par la grandeur de $\frac{\Delta \epsilon}{\epsilon}$; les longueurs d'onde en effet sont connues avec une bonne précision

(1 Å vers 2.200, 2 à 3 Å vers 2.700, 5 Å au maximum vers 3.700), grâce à l'emploi comme spectres étalons de spectres du fer. Les erreurs proviendront donc uniquement de la mesure des noircissements au microphotomètre, erreurs commises sur les lectures des indications de cet appareil α_1 , α_2 , α_3 .

La formule (1) permet de calculer l'erreur commise sur I connaissant α_1 , α_2 et α_3 .

En tenant compte du coefficient $M = 2,3$ qui s'introduit dans la dérivation de logarithmes décimaux,

on peut écrire:

$$\frac{d I}{M I} = \log 2 \frac{\frac{\alpha_2}{M a_{25}} - \frac{\alpha_3}{M x}}{\log a_{25} - \log a_{50}} - \log \frac{I}{25} \times \frac{\frac{\alpha_2}{M a_{25}} - \frac{\alpha_1}{M a_{50}}}{\log a_{25} - \log a_{50}}$$

$$\frac{d I}{I} = \frac{1}{\log \frac{a_{25}}{a_{50}}} \left[- \log \frac{I}{50} \times \frac{\alpha_2}{a_{25}} + \log \frac{I}{25} \times \frac{\alpha_1}{a_{50}} - \log 2 \times \frac{\alpha_3}{x} \right]$$

$$\text{or } \left| \log \frac{I}{50} \right| < \log 2 \text{ et } \left| \log \frac{I}{25} \right| < \log 2$$

$$\frac{d I}{I} < \frac{\log 2}{\log \frac{a_{25}}{a_{50}}} \left[\frac{\alpha_2}{a_{25}} + \frac{\alpha_1}{a_{50}} + \frac{\alpha_3}{x} \right]$$

Dans un cas moyen de mesure, nous avons:

$a_{25} = 153 \text{ mm.}$, $a_{50} = 182 \text{ mm.}$, $x = 180 \text{ mm.}$,
et les mesures étaient faites au demi-millimètre près.

On avait:

$$\begin{aligned}\frac{\alpha_2}{a_{25}} &= \frac{1}{300} \\ \frac{\alpha_1}{a_{50}} &= \frac{1}{360} \\ \frac{\alpha_3}{x} &= \frac{1}{360} \\ \frac{d I}{I} &< \frac{2,6}{100}\end{aligned}$$

Cette valeur de 2,6/100 représente l'erreur maximum commise $\frac{d I}{I}$; mais étant donné qu'il est peu probable de commettre l'erreur maximum à la fois sur les trois mesures de a_{50} , a_{25} et x , il semble possible de faire intervenir la valeur moyenne de cette erreur.

Reprenons le calcul de l'erreur moyenne déjà donné dans un travail antérieur du laboratoire (11). Toutes les positions du spot sont également probables entre la position moyenne M_0 et une position extrême P , l'abscisse $M_0P = u_m$ définissant l'erreur maximum. La probabilité pour que le spot tombe entre deux points d'abscisse u et $u + du$, l'origine étant le point M_0 , est proportionnelle au segment ainsi défini de longueur du , donc de la forme $K du$.

$$\text{-----} \frac{M_0}{\cdot} \text{-----} \frac{M}{\cdot} \text{-----} \frac{P}{\cdot} \text{-----}$$

La valeur de K est donnée en écrivant que la probabilité pour que le sport tombe entre M_0 et P est 1, autrement dit que $M_0P = u_m$ mesure l'erreur maximum:

$$K u_m = 1$$

L'erreur moyenne u_p est définie par:

$$u_p = \int_0^{u_m} u \times K \, du = \frac{K u_m^2}{2} = \frac{u_m}{2}$$

L'erreur moyenne sur la mesure de l'intensité sera donc de 1,3/100.

D'après la loi de BEER on peut écrire:

$$\text{et } \begin{aligned} I_2 &= I_1 10^{-D} \\ D &= \log I_1 - \log I_2 \end{aligned}$$

La différenciation de cette formule conduit à:

$$d D = \frac{d I_1}{M I_1} - \frac{d I_2}{M I_2}$$

$\frac{d I_2}{M I_2}$ est négligeable, la quantité I_1 étant fixée une

fois pour toutes et on peut écrire:

$$\frac{d D}{D} = \frac{d I_1}{M I_1} \times \frac{1}{D} \approx \frac{1,35}{100}$$

car les densités utilisées dans nos mesures étaient de l'ordre de 0,5.

De la formule:

$$D = \epsilon c l$$

on tire:

$$\frac{d D}{D} = \frac{d \epsilon}{\epsilon} + \frac{d c}{c} + \frac{d l}{l}$$

Les erreurs relatives sur la longueur l des cuves sont négligeables puisque les cuves ont été étalonnées

une fois pour toutes avec une précision de $1/1.000$, supérieure aux erreurs relatives sur 1 ; les erreurs sur la concentration c étaient également de l'ordre de $1/1.000$, négligeables dans nos mesures et on peut écrire:

$$\frac{dD}{D} = \frac{d\epsilon}{\epsilon} = \frac{1,25}{100}$$

Mais il faut souligner ici que nous avons, pour déterminer le rapport I/I_0 , fait entre les deux points de

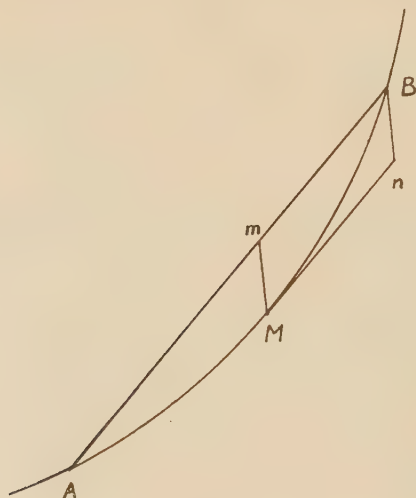


Fig. 8

transparence 50 et 25 par exemple une interpolation linéaire, ce qui revient à supposer que la courbe, qui joint les points A et B (fig. 8) est une droite alors qu'en réalité elle représente une fonction $I = f(i)$. Il est nécessaire alors d'évaluer l'erreur maximum introduite de ce fait, tout en notant, — et nous le précisons plus loin —, que l'erreur courante est beaucoup plus faible.

Soit entre les deux points A et B d'abscisses 50 et 25 la courbe $y = f(z)$ représentant la variation de I en fonction de l'indication i du microphotomètre. Le point M correspondant à l'erreur maximum introduite par le fait de l'extrapolation linéaire suivant AB, sera le point où la tangente à la courbe est parallèle à la droite AB; l'erreur maximum sera alors:

$$Mm = Bn$$

La valeur de la fonction $y = f(z)$ en B sera de:

$$y = y' z + \frac{y''}{2} z^2 + \dots$$

La valeur de l'erreur maximum sera de

$$Bn = y - y' z = \frac{y''}{2} z^2$$

Reste à calculer $\frac{y''}{2} z^2$

on a:

$$\log I = \log 25 + \frac{\log \frac{x}{a_{25}}}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} \log 2$$

$$\frac{d I}{I} = \frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} \times \frac{d x}{x}$$

$$\frac{d I}{d x} = \frac{I}{x} \frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}}$$

$$\frac{d^2 I}{d x^2} = \frac{I' x - I}{x^2} \times \frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} = \frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} \left[\frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} - 1 \right] \times \frac{I}{x^2}$$

$$B_n = \frac{y''}{2} z^2 = \frac{I z^2}{2 x^2} \times \frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} \left[\frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} - 1 \right]$$

soit en prenant pour z une valeur moyenne de: $\frac{a_{50} - a_{25}}{2}$

$$d I = B_n = \frac{I}{2 x^2} \times \frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} \left[\frac{\log 2}{\log \frac{a_{50}}{a_{25}}} - 1 \right] \times \left[\frac{a_{50} - a_{25}}{2} \right]^2$$

Les nombres obtenus expérimentalement donnent: $dI/I \approx 1/30$, ce qui amène sur le calcul de ϵ une erreur maximum de l'ordre de $3/100$, qui est donc égale au double de l'erreur commise par ailleurs.

Or, nous avons d'autre part tracé les courbes d'absorption par les deux procédés (extrapolation linéaire, extrapolation logarithmique) et nous avons pu voir que l'allure des courbes n'est pas modifiée, en particulier la position des maxima d'absorption se trouve toujours nettement définie, les erreurs sur toutes les mesures se faisant toujours dans le même sens. Il faut, en effet, remarquer que cette erreur n'est commise que pour une valeur particulière de la transparence. Pour les transparences voisines, dans le cas considéré, de 25 et de 50, cette erreur est beaucoup plus faible, et de l'ordre de $1/100$ ou même moins. Si donc, certains points de la courbe qu'il est d'ailleurs facile de connaître (ce sont ceux, ici, de transparence 38%) peu-

vent voir l'erreur dI/I correspondante atteindre la valeur de 3%, il n'en reste pas moins que pour le plus grand nombre des points, l'erreur commise est très nettement inférieure.

C'est pourquoi l'usage de plusieurs spectres (on en a toujours fait 4 sur la même plaque) permet toujours de choisir celui dont la transparence, pour une longueur d'onde considérée, est située dans une zone d'erreur minimum (on a choisi en général des transparences voisines de 25%).

En définitive, nous estimons que, sauf pour certains points extrêmement peu nombreux, l'erreur dI/I est de l'ordre de $2/100$, d'où :

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{dD}{D} = \frac{1}{D} \times \frac{1}{M} \times \frac{dI}{I} = \frac{1,75}{100}$$

Nous n'avons calculé ou évalué l'erreur possible dI/I qu'en considération de certains facteurs qui semblent primordiaux. Mais il importe pour que les résultats indiqués soient valables que les différentes opérations intervenant dans la manipulation n'introduisent que des erreurs d'un ordre nettement plus faible. Les facteurs considérés habituellement comme accessoires et influant sur la précision des mesures sont : les plaques photographiques, le spectrographe, le système de réduction, les cuves et la balance.

Les plaques. — Les plaques LUMIÈRE employées ont montré des propriétés suffisamment constantes d'une plaque à l'autre; nous n'avons utilisé les plaques que dans les portions centrales et nous les avons développées en les agitant constamment.

Le spectrographe. — On doit régler le spectrographe de manière à ce que les faisceaux qui ont traversé

les cuves des solutions et du solvant n'intéressent que les parties centrales des lentilles et du prisme; nous l'avons vérifié en promenant sur les trajets des faisceaux une plaque fluorescente.

Le système de réduction. — Les fentes sont réglées une fois pour toutes et leur largeur est mesurée avec précision; on peut ainsi mesurer avec exactitude les intensités d'éclairement des différents spectres de la solution, ce qui n'est pas possible dans les systèmes variables (système polariseur, secteur tournant); les spectres du solvant et de la solution sont photographiés simultanément sur la même plaque, ce qui évite les erreurs provenant des différences de réglage des cuves, des variations dans le régime de la lampe, dans le temps de pose. Les mesures sont ainsi parfaitement reproductibles et permettent de comparer de façon sûre les spectres de composés voisins.

Les cuves. — Leur longueur est déterminée une fois pour toutes à $1/500$ près, leur réglage est fixe et les pertes par réflexion sont inférieures à $1/500$. Les cuves sont facilement lavables, ce qui constitue un grand avantage sur des dispositifs tels que la cuve à échelons de A. HILGER.

Les longueurs d'onde. — Elles sont mesurées à $4 \text{ \AA}$ près dans la région de $3.000 \text{ \AA}$ grâce à l'emploi d'un spot explorateur fin (100μ) et d'un spectre étalon du fer pour corriger l'échelle de longueurs d'onde.

La balance. — Les quantités de substance, de l'ordre du gramme, ont été pesées au milligramme près: d'où une erreur de $1/1.000$.

On trouvera un exemple de dépouillement de plaque dans la thèse de M. MOUGENOT (11).

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

SPECTRES D'ALCALOIDES

Nous donnons ci-dessous les spectres d'un certain nombre d'alcaloïdes que nous avons divisés en cinq groupes:

- a) groupe de la Pyridine;
- b) groupe de la Purine;
- c) groupe de l'Isoquinoléine;
- d) groupe de la Quinoléine;
- e) alcaloïdes non classés: colchicine, aconitine, éphédrine et pilocarpine. Certains d'entre eux ont déjà été publiés antérieurement (FISCHER, STEINER, BRUSTIER, CASTILLE et RUPPOL, GOMPEL et V. HENRI, DOBBIE, HARTLEY); pour ceux-là, nos résultats nous permettent de signaler de nouvelles particularités et de donner des valeurs de ϵ que nous pensons plus exactes. Mais un assez grand nombre d'entre eux sont donnés pour la première fois.

Nous indiquons pour chaque corps la provenance et la formule qui lui est habituellement attribuée.

Nous indiquons les accidents des courbes et les longueurs d'onde correspondantes; les courbes ont été tracées en portant en abscisses les longueurs d'ondes, et en ordonnées les valeurs de $\log. \epsilon$.

I. — GROUPE DE LA PYRIDINE.

A) **Pyridine** (14), (15), (16), (1).

Le spectre ultra-violet de la pyridine fut étudié par F. BAKER et E. BALY en 1907; J.-E. PURVIS, E. BALY et F. TRYHORN, et enfin H. FISCHER et P. STEINER reprirent ces mesures et trouvèrent 5 bandes étroites au-delà de 2.700 Å et une seule bande large à 2.527 Å.

L'échantillon que nous avons étudié avait été fourni par la maison RHÔNE-POULENC. Nous avons mesuré son spectre d'absorption en solution alcoolique N/1.000 avec une cuve de 5 mm. de 2.200 à 2.700 Å, et N/100 avec une cuve de 5 mm. de 2.700 à 2.800 Å. La pyridine présente une absorption sélective très marquée entre 2.400 et 2.800 Å. Le dépouillement au microphotomètre permet de déceler cinq bandes d'absorption dont les maxima sont donnés dans le tableau suivant; les valeurs des $\log. \epsilon$ correspondants figurent dans la troisième colonne.

2.303	point d'inflexion	3,37
2.345	point d'inflexion	3,47
2.455	bande étroite	3,86
2.480	point d'inflexion	3,86
2.505	bande étroite	3,97
2.538	bande étroite	3,93
2.571	bande étroite	4,1
2.635	bande étroite	3,84
2.716	point d'inflexion	2
2.757	point d'inflexion	1,53

Avec la pyridine ont été étudiés: le bromhydrate de conine, la base tropine, le bromhydrate d'homatropi-

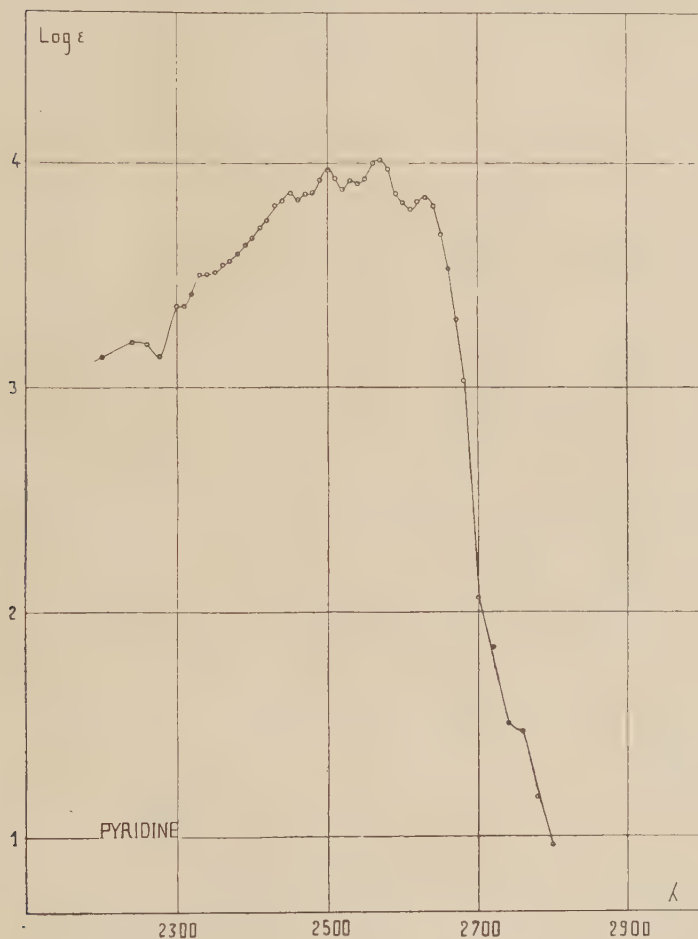
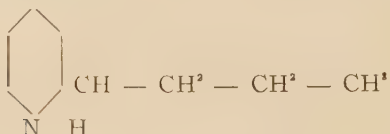


Fig. 9

ne, le chlorydrate de cocaïne, la tropacocaïne et le sulfate de spartéine.

B) **Bromhydrate de conine** (17).

La conine, ou α propylpipéridine, répond à la formule suivante:

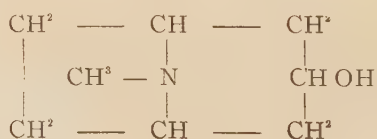


Le bromhydrate de conine que nous possédions nous avait été fourni par la maison BAYER. Ce sel, en solution alcoolique, présente une absorption très faible, et nous avons été obligée de l'étudier en solution concentrée (N/20) et d'employer une cuve de 20 mm. d'épaisseur. Le spectre obtenu présente de très nombreuses irrégularités mais n'offre pas de bande d'absorption nette. Il existe peut-être un maximum dans l'absorption à 3.250 Å qui correspondrait à un $\log. \epsilon$ de — 0,66.

J. PURVIS, qui avait étudié le spectre de la conine, montre que les solutions alcooliques de conine ne présentent aucune bande d'absorption dans l'ultra-violet. et sont remarquablement transparentes; ce résultat est semblable à celui que HARTLEY a obtenu pour la pipéridine.

C) **Tropine.**

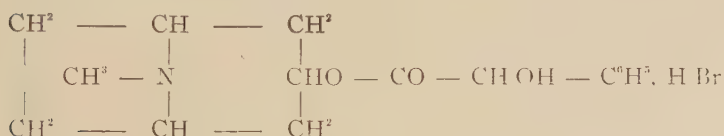
La base tropine d'où dérivent directement les alcaloïdes des solanacées: atropine, hyoscyamine, répond à la formule suivante:



L'échantillon que nous avons étudié provenait de chez MERCK; nous avons mesuré son spectre en solution alcoolique. La solution ne présente pas d'absorption sélective bien marquée entre 2.200 et 2.900 Å.; Il est nécessaire d'employer des cuves épaisses, 20 mm. et 5 mm., et des solutions concentrées N/100 et N/10. On peut cependant noter: un maximum dans l'absorption à 2.810 Å correspondant à $\log. \epsilon$ égal à — 0,11; deux points d'inflexion à 2.625 Å et 2.670 Å avec des $\log. \epsilon$ de 0,03 et — 0,04; une bande d'absorption à 2.415 avec un $\log. \epsilon$ de 0,44 et un point d'inflexion à 2.333 Å ($\log. \epsilon = 1$).

D) **Bromhydrate d'homatropine** (18).

Le bromhydrate d'homatropine, qui provenait des laboratoires HOUDÉ, répond à la formule suivante:



Nous l'avons étudié en solution alcoolique N/100 avec une cuve de 5 mm. Son spectre présente trois bandes d'absorption de 2.400 à 2.650 Å et est voisin du spectre de l'atropine:

2.470	point d'inflexion	2,2
2.525	bande d'absorption assez profonde	2,18
2.580	bande d'absorption très profonde	2,29
2.637	bande d'absorption	2,165

CASTILLE n'indique pas la bande d'absorption à 2.525 Å. Le spectre qu'il donne présente la même forme et les maxima correspondent aux mêmes longueurs d'onde et aux mêmes $\log. \epsilon$.

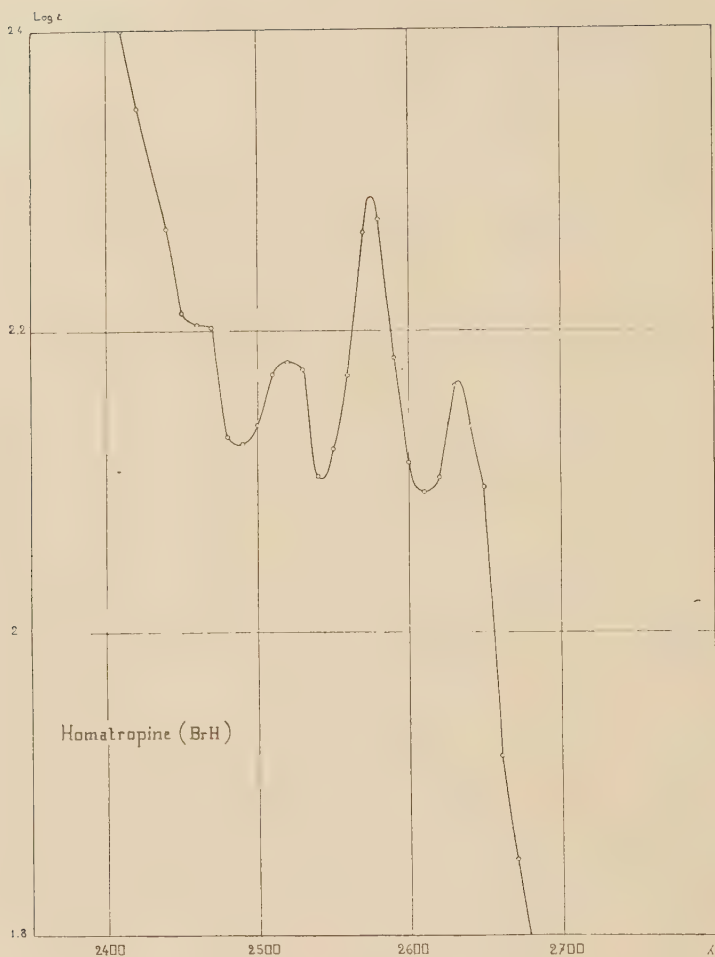
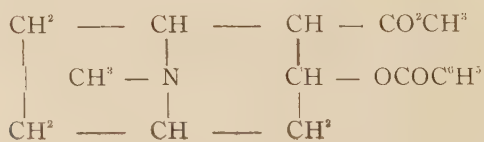


Fig. 10

E) Chlorhydrate de cocaïne (19), (20).



Nous avons étudié le chlorhydrate de cocaïne en solution alcoolique; le spectre obtenu montre une absorp-

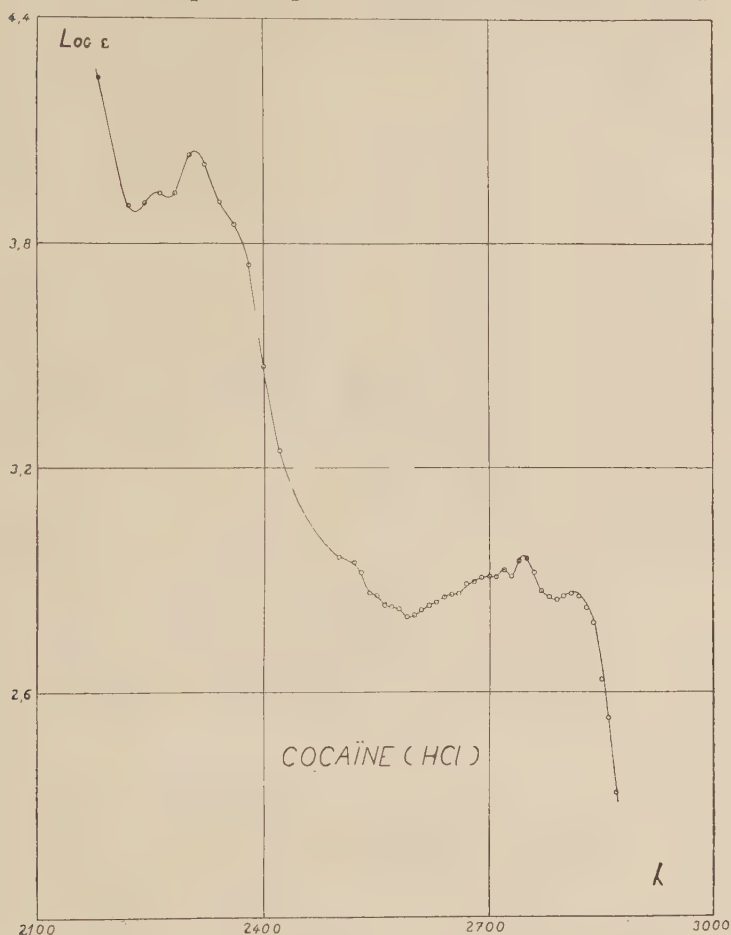


Fig. 11

tion très grande de 2.200 à 2.900 Å et nous avons dû employer les dilutions et les cuves suivantes:

N/10.000:	cuve de 1mm. de 2.200 à 2.450 Å
N/1.000:	cuve de 1 mm. de 2.450 à 2.520 Å
N/100:	cuve de 1 mm. de 2.500 à 2.900 Å

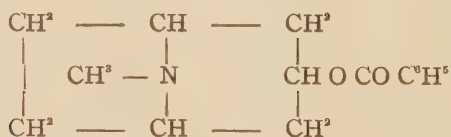
Le spectre présente 3 zones d'absorption de 2.200 à 2.600; de 2.600 à 2.800, 2.800 à 2.820.

2.273	point d'inflexion	3,93
2.315	Maximum de la 1 ^{re} bande	4,05
2.365	point d'inflexion	3,88
2.520	point d'inflexion	2,95
2.665	point d'inflexion	2,86
2.727	bande étroite	2,93
2.752	maximum de la 2 ^e bande	2,965
2.817	maximum de la 3 ^e bande	2,87

Les travaux primitifs ne signalaient qu'une seule bande large entre 2.500 et 2.800 avec un maximum à 2.750 et un ϵ de 960. M. Victor HENRI a ajouté la bande 2.815. Nous mettons en évidence les 5 autres particularités de cette courbe.

F) Tropacocaïne.

La tropacocaïne est l'éther benzoïque de la pseudo-tropine, base stéréoisomère, de la tropine; sa constitution est donc la suivante:



L'échantillon dont nous avons mesuré le spectre ultra-violet venait de chez MERCK. Nous l'avons étudié en solution alcoolique N/10.000, cuve de 5 mm. de 2.200 à 2.500 Å et N/100 cuve de 1 mm. de 2.500 à 2.900 Å.

Le spectre présente, comme celui du nitrate de cocaïne, trois zones d'absorption sélective de 2.200 à

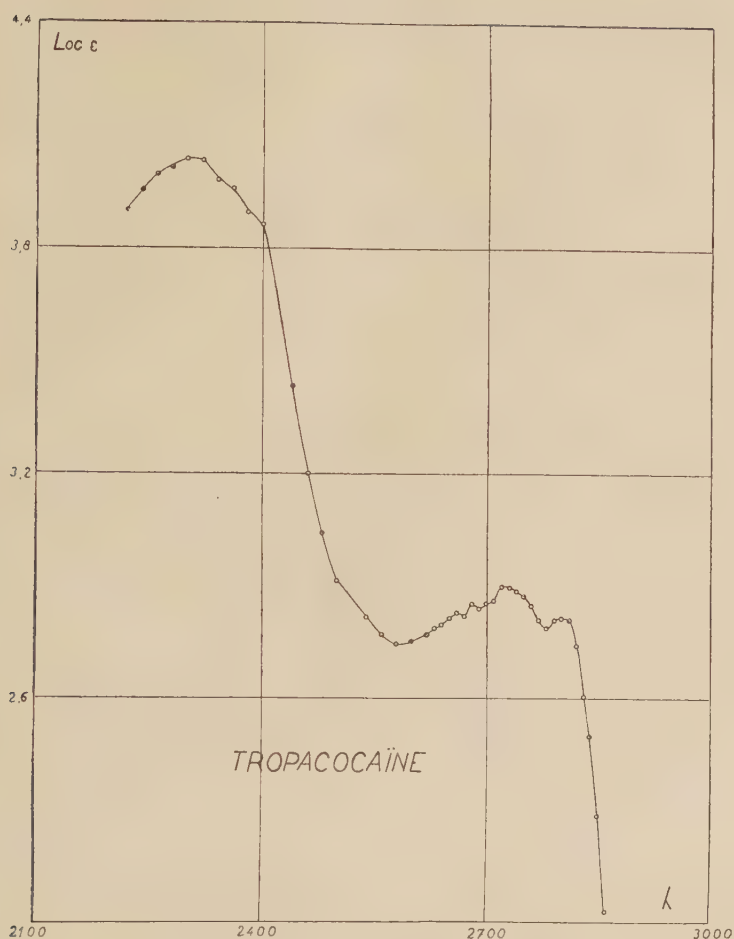


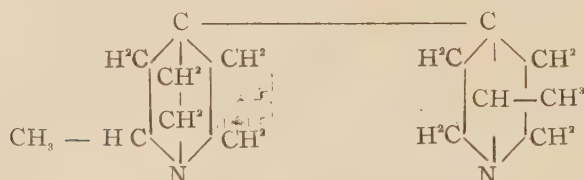
Fig. 12

2.500 Å, de 2.500 à 2.800 Å et de 2.800 à 2.820 Å.

2.313	maximum de la 1 ^{re} bande	4,04
2.350	point d'inflexion	3,96
2.665	maximum d'une bande étroite	2,83
2.685	maximum d'une bande étroite	2,85
2.710	point d'inflexion	2,86
2.726	maximum d'une bande large	2,90
2.808	bande étroite très marquée	2,815

G) Sulfate de spartéine.

La spartéine, alcaloïde du genêt à balai, répond à la formule suivante:



Nous avons étudié le spectre du sulfate de spartéine (qui provenait de la maison BAYER) en solution aqueuse. L'absorption est très faible, et la solution employée a dû être très concentrée N/10 avec une cuve de 20 mm.; on peut cependant mettre en évidence les maxima suivants dans l'absorption:

2.384	Maximum d'une bande étroite	0,19
2.434	point d'inflexion	— 0,13
2.495	point d'inflexion	— 0,43
2.650	maximum d'une bande large	— 0,52

D'autres alcaloïdes de ce groupe ont été étudiés par M. MOUGENOT dans sa thèse (11).

II. — GROUPE DE LA PURINE.

Nous avons étudié neuf alcaloïdes du groupe de la urine; xanthine, 8 méthylxanthine, caféine, 8 méthylcaféine, 7-1 chlorocaféine, 7-8 dichlorocaféine, acide urique, théophylline et théobromine; tous ces alcaloïdes, à part la purine, nous ont été donnés par la maison BOEHRINGER et SOEHNE, que nous remercions ici de son amabilité; la vanthine venait de chez MERCK.

Ch. DHÉRE a donné les spectres de trois purines: sarcine ou 6 oxypurine, xanthine et acide urique (21). 4 dérivés de ce groupe: acide urique, caféine, théophylline et théobromine ont été étudiés par CASTILLE et Mlle RUPPOL (19). Enfin G. FLORENCE, J. ANSELME et M. POZZI ont mesuré les variations en fonction du pH des spectres ultra-violets de quelques composés hétérocycliques hexavalents et en particulier de l'acide urique (22).

A) **Xanthine** (21).

Sa formule est la suivante:



Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'alcool et dans l'eau; nous avons dû, pour la dissoudre, ajouter à la solution aqueuse trois gouttes de potasse concentrée; on obtient ainsi, en solution N/10.000 et avec une cuve de 5 mm., un spectre qui présente deux zones d'absorption sélective: au-dessous de 2.500 Å et de 2.600 à 2.850 Å; le résultat du dépouillement au microphotomètre est le suivant:

2.343	maximum d'une bande étroite	3,90
2.389	maximum d'une bande étroite	3,91
2.456	maximum d'une bande étroite	3,90
2.520	maximum d'une bande étroite	3,805
2.570	point d'inflexion	3,62
2.758	bande étroite	3,96
2.797	maximum de la bande large	3,98

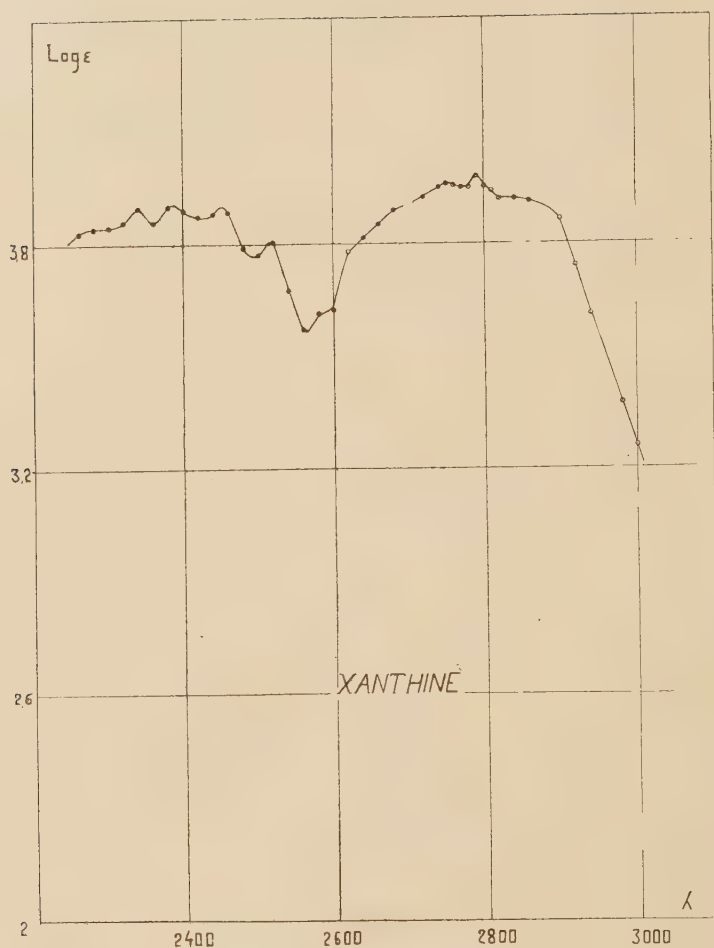
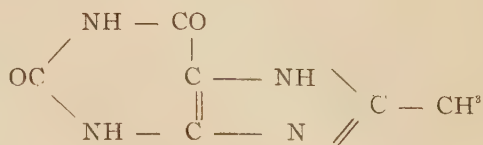


Fig. 13

B) 8 méthylxanthine.



La 8 méthylxanthine était intéressante à connaître au point de vue de son absorption ultra-violette, car

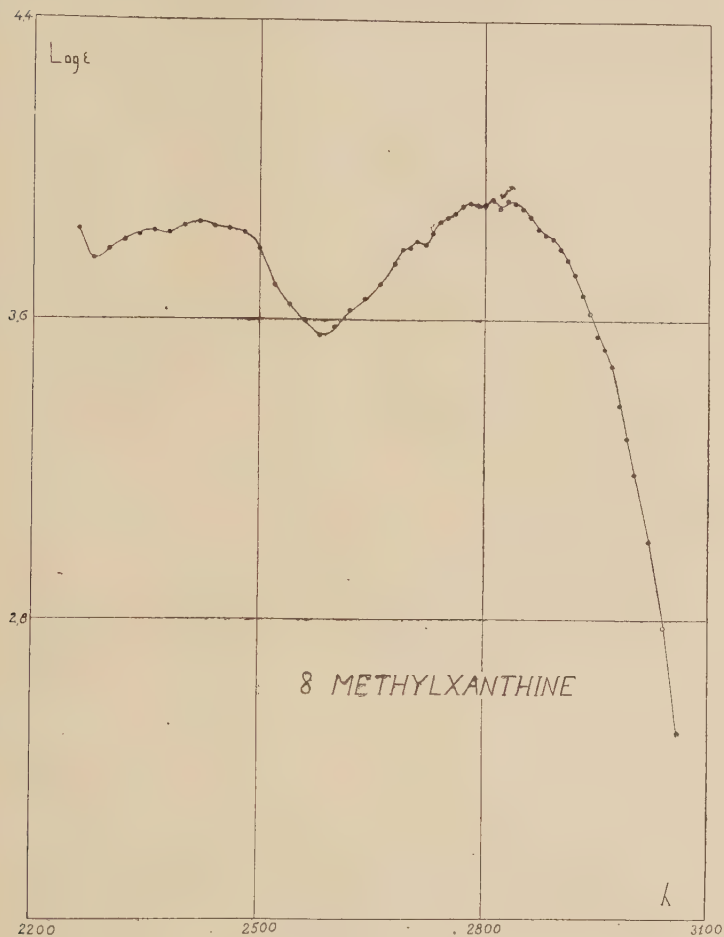


Fig. 14

elle représente un produit intermédiaire entre la xanthine et la théobromine ou la théophylline.

La théobromine est en effet la 3-7 diméthylxanthine, la théophylline étant la 1-3 diméthylxanthine.

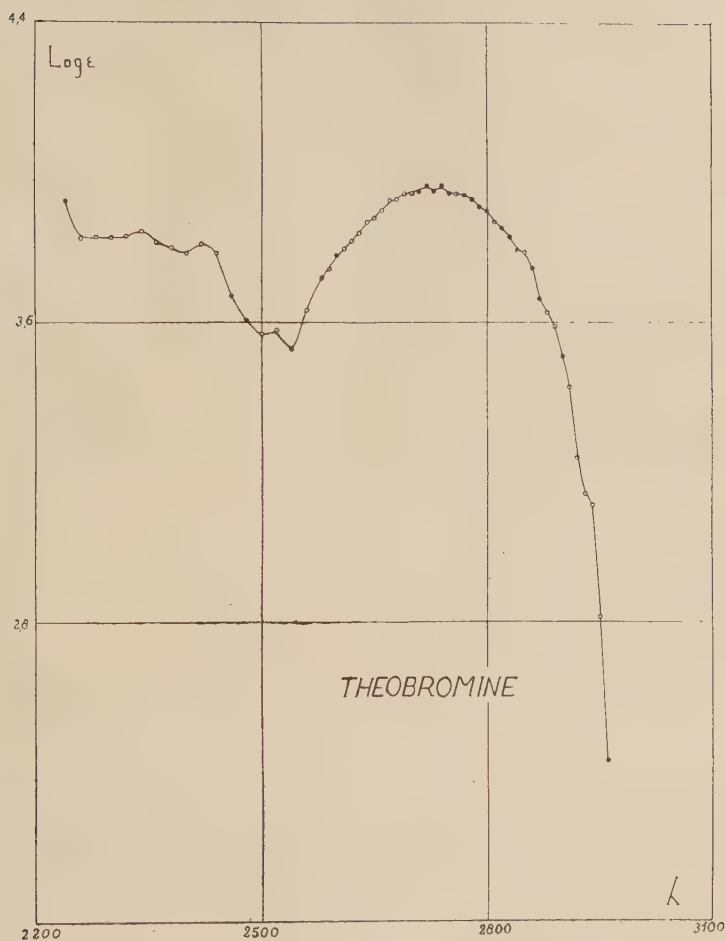


Fig. 15

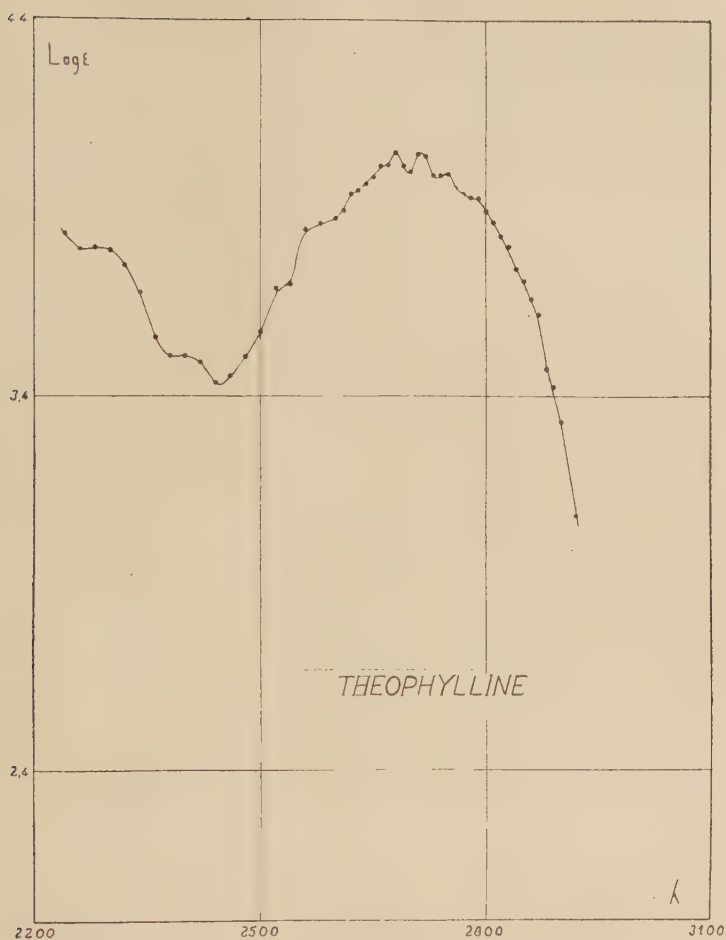


Fig. 16

Tableau de dépouillement:

2.293	bande faible	3,79
2.400	bande faible	3,51
2.535	point d'inflexion	3,69
2.575	point d'inflexion	3,85
2.685	maximum d'une bande étroite	4,05
2.719	maximum de la bande large	4,05
2.755	maximum d'une bande étroite	3,995

E) **Caféine** (19).

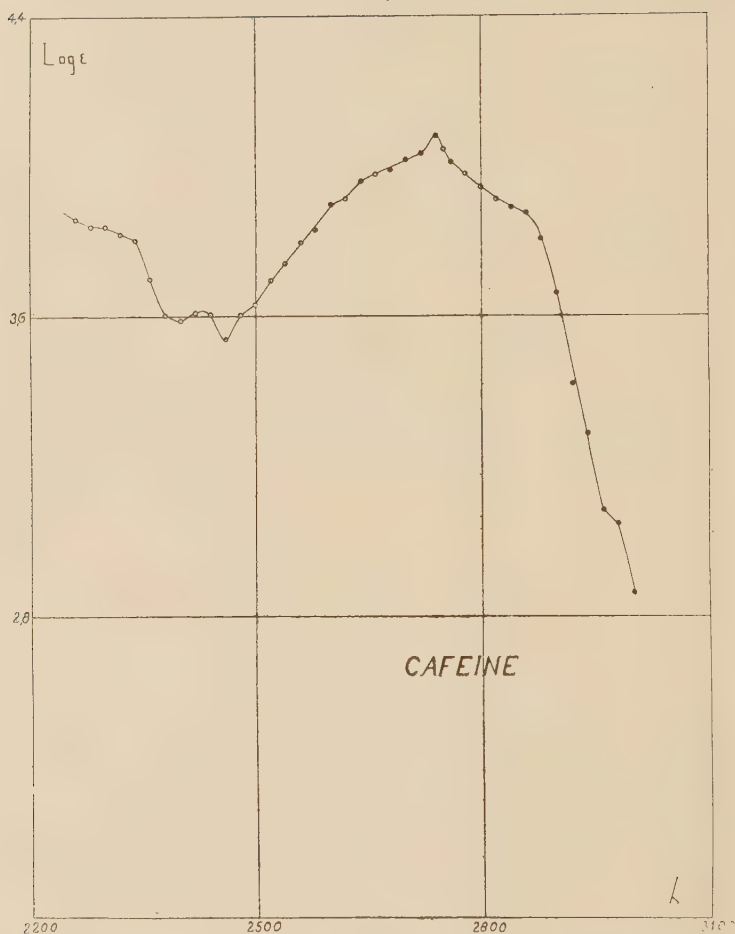
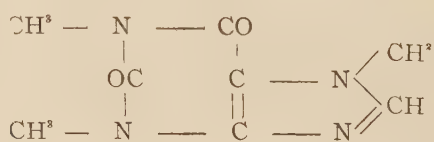


Fig. 17

La caféine, ou triméthylxanthine, répond à la formule suivante:



Nous l'avons étudiée en solution aqueuse N/10.000 avec une cuve de 5 mm. Le spectre, qui présente à l'œil deux zones d'absorption sélective (au-dessous de 2.400 et de 2.500 à 3.000 Å) donne au microphotomètre les résultats suivants:

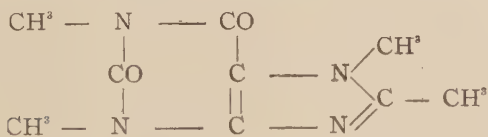
2.300	point d'inflexion	3,84
2.435	bande très faible	3,615
2.615	point d'inflexion	3,905
2.740	maximum de la bande large	4,08
2.980	point d'inflexion	3,06

Le spectre, quoique différent, présente une grande similitude avec celui de la xanthine; il est cependant plus simple, vers les faibles longueurs d'onde surtout.

Les spectres de ces trois composés donnés par CASTILLE et Mlle RUPPOL présentent entre 2.300 et 2.800 une seule bande large et les points d'inflexion et les bandes faibles que nous obtenons ne sont pas signalés.

F) 8 méthyl caféine.

C'est la tétraméthyl-xanthine.



C'est un sel blanc, cristallisé, soluble dans l'alcool; nous avons mesuré l'absorption de la solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 5 mm. Comme les précédents, le spectre obtenu présente deux zones d'absorption sélective: au-dessous de 2.400 et de 2.500 à 2.900 Å.

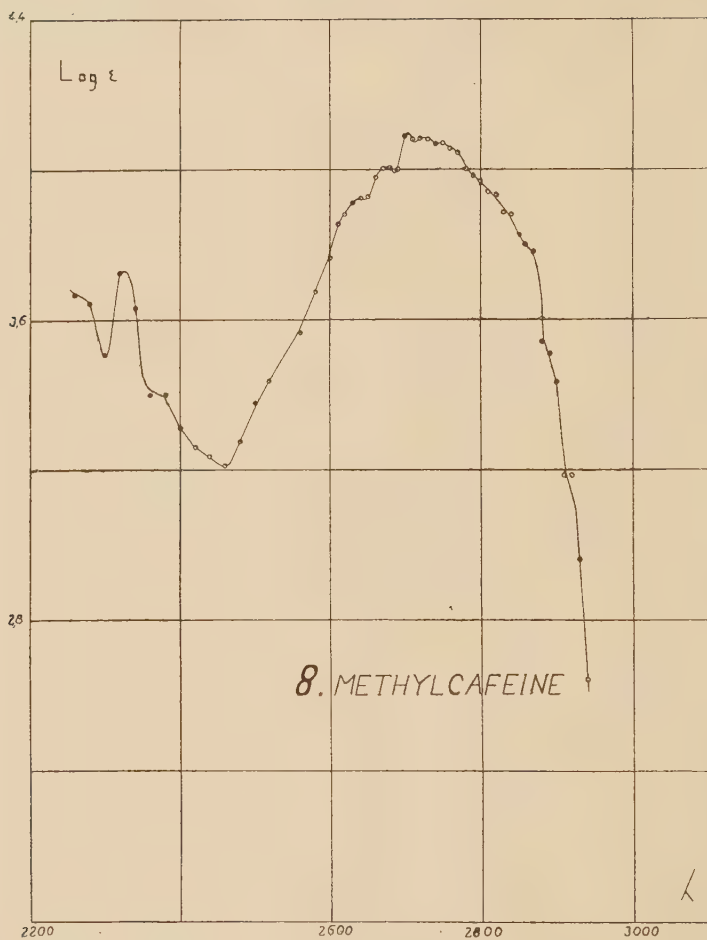


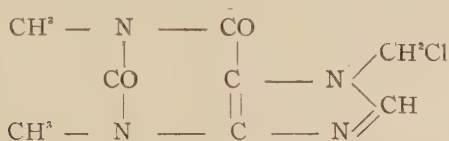
Fig. 18

L'étude plus approfondie donne les résultats suivants:

2.328	bande étroite très prononcée	3,73
2.375	point d'inflexion	3,41
2.645	point d'inflexion	3,92
2.680	bande étroite peu prononcée	4,005
2.710	bande étroite très marquée	4,1
2.740	maximum de la bande large	3,985
2.892	point d'inflexion	3,5
2.925	point d'inflexion	3,04

G) 7 -l-chlorocaféine.

Ce composé répond à la formule suivante:



Nous avons mesuré l'absorption de sa solution alcoolique N/1.000 avec une cuve de 1 mm. Le spectre ainsi obtenu présente, comme celui de la caféine, deux zones d'absorption: au-dessous de 2.450 Å et de 2.500 à 3.000 Å. Le maximum de la bande large qui était à 2.740 Å dans la caféine passe ici à 2.787 Å. Nous retrouvons dans la région de faible longueur d'onde deux points d'inflexion à 2.333 Å et à 2.395 Å.

2.333	point d'inflexion	3,75
2.395	point d'inflexion	3,5
2.615	point d'inflexion très peu marqué	3,62
2.745	maximum d'une bande étroite	3,855
2.787	maximum de la bande large	3,85
2.822	maximum d'une bande étroite	3,855
2.940	point d'inflexion	3,52

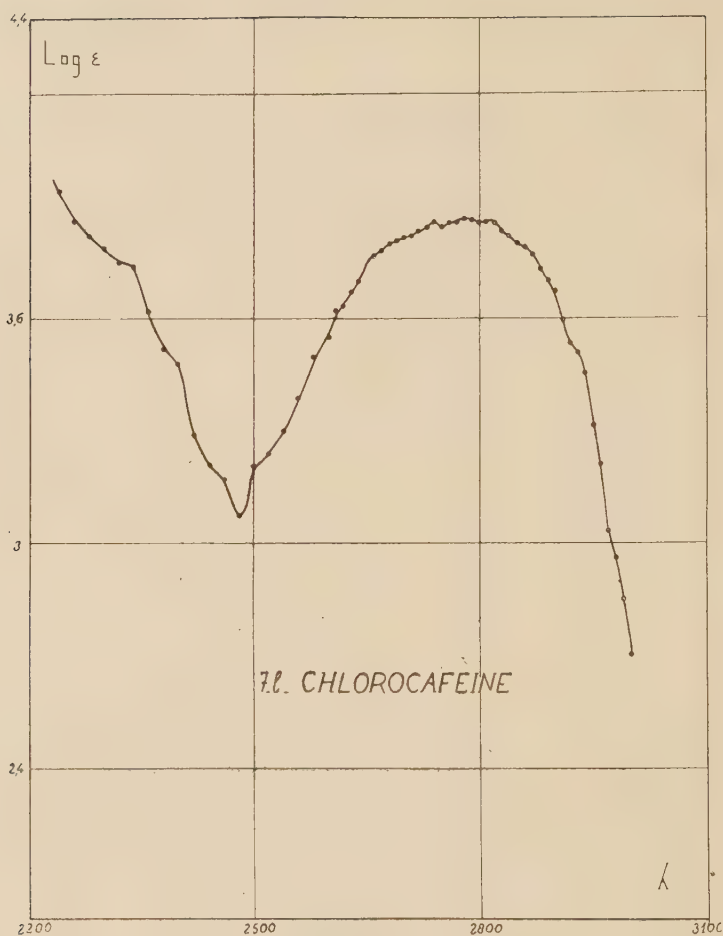
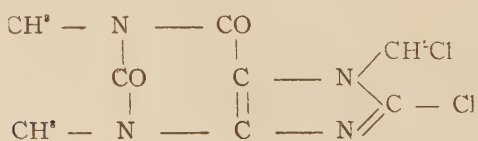


Fig. 19

H) 7-8 dichlorocaféine.

La formule est



C'est un composé cristallisé en fines aiguilles, soluble dans l'alcool. La solution alcoolique N/1.000,

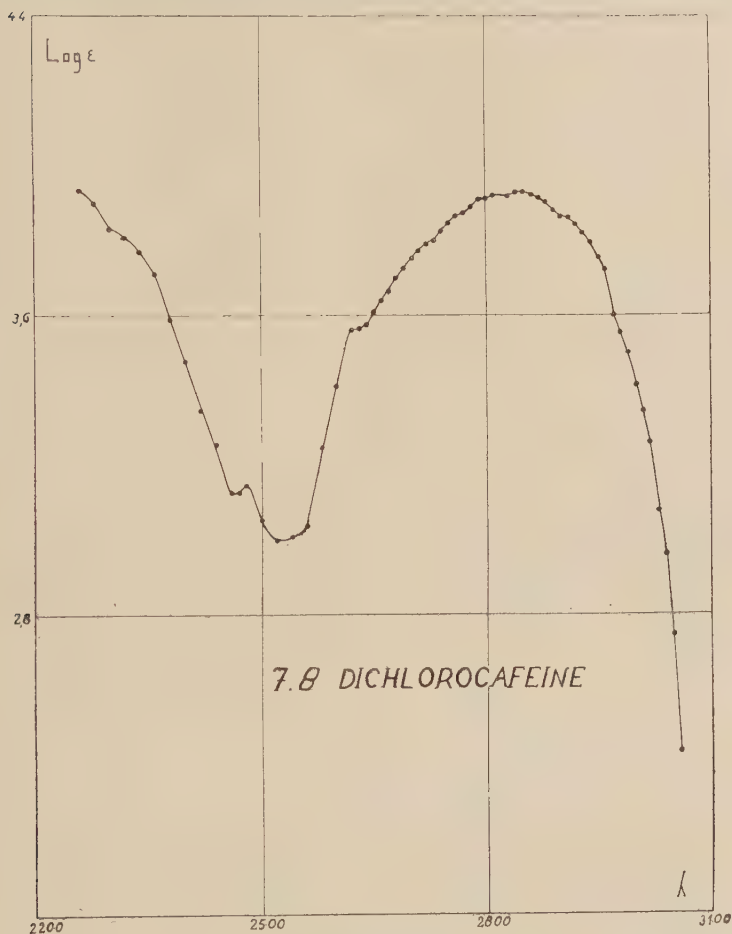


Fig. 20

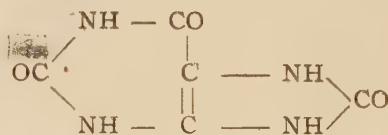
sous une épaisseur de 1 mm. donne un spectre présentant deux bandes d'absorption: au-dessous de 2.500 et de 2.550 à 3.500. Le maximum de la bande large est à 2.853 Å. On voit que ce maximum se déplace de

plus en plus vers les grandes longueurs d'onde quand on passe de la caféine aux dérivés chlorés. Voici les détails de la courbe:

2.333	point d'inflexion	3,79
2.495	bande étroite	3,45
2.635	point d'inflexion	3,56
2.735	point d'inflexion	3,8
2.766	point d'inflexion	3,87
2.817	maximum d'une bande étroite	3,92
2.853	maximum de la bande large	3,93
2.915	point d'inflexion	3,86

I) Acide urique (19), (21), (22).

L'acide urique est le dernier des composés de cette série que nous ayons étudié. Il dérive de la purine: c'est en effet une trioxypurine; sa constitution sera par conséquent différente de celle des composés déjà étudiés.



Son spectre fut mesuré en solution aqueuse en présence de quelques gouttes de potasse; on a utilisé une dilution N/10.000 et une cuve de 5 mm. de 2.200 à 2.500 Å et une dilution N/1.000 et une cuve de 1 mm. de 2.500 à 3.200 Å. Le spectre obtenu présente encore une bande très large de 2.500 à 3.200 Å mais le maximum est déplacé vers les grandes lon-

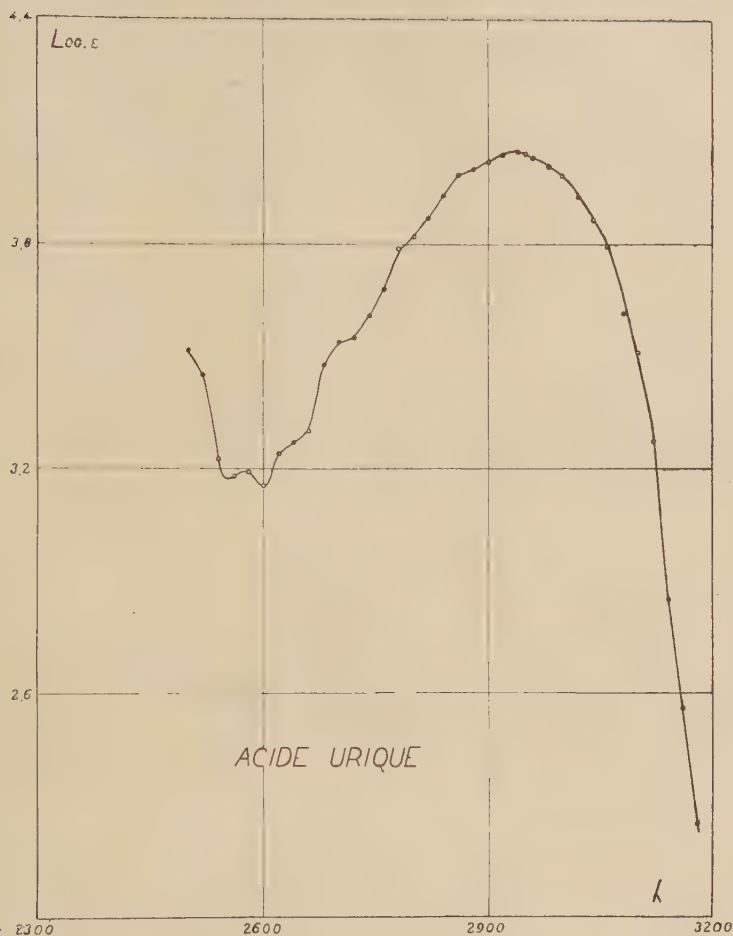


Fig. 21

gueurs d'onde: il est à 2.945 au lieu de 2.800 pour les autres dérivés de la xanthine.

2.580	bande étroite	3,19
2.645	point d'inflexion	3,27
2.706	point d'inflexion	3,54
2.787	point d'inflexion	3,8
2.873	point d'inflexion	3,99
2.945	maximum de la bande large	4,03

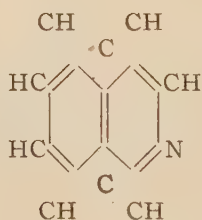
Le spectre donné par les auteurs précédents ne présentait pas les points d'inflexion à 2.706, 2.787 et 2.873 ni la bande faible à 2.580. Le pouvoir séparateur accru de notre outillage nous permet de déceler ces points d'inflexion qui correspondent à des bandes non résolues complètement.

III. — GROUPE DE L'ISOQUINOLÉINE

Nous avons classé dans ce groupe: la papavérine, l'hydrastine, la narcotine, la narcéine et la cotarnine. Nous leur avons ajouté l'isoquinoléine puisque tous ces corps en dérivent.

A) **L'isoquinoléine** (16).

L'isoquinoléine, qui répond à la formule suivante, nous a été fournie par la maison RHONE-POULENC. Tous les autres composés de ce groupe venaient de chez BAYER.



Nous avons étudié son spectre en solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 5 mm. de 2.300 à 2.380 Å et une cuve de 20 mm. de 2.380 à 3.200 Å.

On peut ainsi définir 15 bandes d'absorption de 2.200 à 3.200 Å.

2.424	bande étroite	2,87
2.455	bande étroite	2,99
2.477	bande étroite	3,15
2.495	bande étroite peu intense	3,16
2.525	bande étroite peu intense	3,21
2.605	bande large	3,39
2.685	bande large intense	3,48
2.720	point d'inflexion	3,4
2.740	point d'inflexion	3,32
2.787	bande étroite intense	3,37
2.827	point d'inflexion	3,22
2.878	bande très étroite	2,87
2.899	bande très étroite	2,71
2.954	bande large	2,85
2.990	bande étroite	2,92
3.021	point d'inflexion	3
3.051	bande large	3,195
3.091	point d'inflexion	2,98
3.111	point d'inflexion	2,98
3.141	bande moyenne	3,17
3.182	bande étroite	3,24

Le spectre de l'isoquinoléine fut étudié en 1922 par H. FISCHER et STEINER (16) en solution alcoolique. Ces auteurs ne signalent qu'une bande étroite dans l'ultra-violet lointain à 2.170, une bande large à 2.630 et 8 bandes étroites entre 2.800 et 3.300 que nous avons également pu mettre en évidence. Les autres points d'inflexion et bandes faibles que nous avons trouvés n'avaient pas été signalés dans les travaux antérieurs.

Les alcaloïdes de ce groupe hydrastine, narcotine, narcéine, papavérine et cotarnine ont été étudiés par STEINER (23).

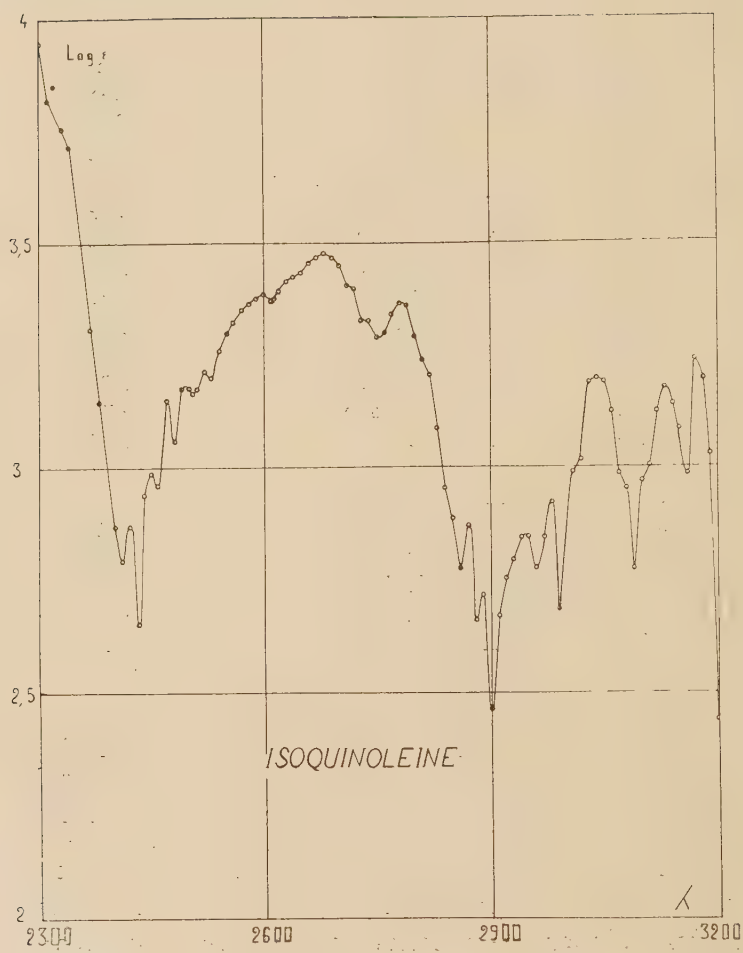
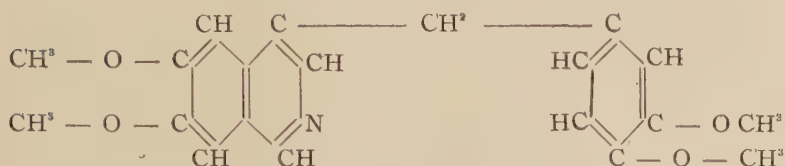


Fig. 22

B) **Papavérine** (26), (37).

La papavérine est l'un des alcaloïdes tirés de l'opium; sa formule, dérivée de celle de l'isoquinoléine, est la suivante (d'après GOLDSCHMIDT).



La molécule est constituée par de la diméthoxyquinoléine reliée à du vétratol par un radical méthyl; le noyau isoquinoléique y est intact et le spectre obtenu est comparable à celui de l'isoquinoléine.

Ce composé, très absorbant, est presque insoluble dans l'eau; nous l'avons étudié en solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.540 Å et N/1.000 cuve de 1 mm. de 2.540 à 3.400 Å.

Le spectre obtenu présente trois zones d'absorption: de 2.260 à 2.480 Å, de 2.600 à 3.100 Å et de 3.100 à 3.300 Å; l'étude au microphotomètre donne les résultats suivants:

2384	bande très intense	4,956
2.706	bande peu intense	3,93
2.746	bande très étroite	3,945
2.766	maximum d'une bande large	3,95
2.980	point d'inflexion	3,605
3.021	bande très faible	3,57
3.121	bande très étroite	3,735
3.151	point d'inflexion	3,67
3.182	point d'inflexion	3,69
3.243	maximum d'une bande large	3,805

STEINER, qui a étudié le spectre de la papavérine et de son chlorhydrate, a mis en évidence deux bandes

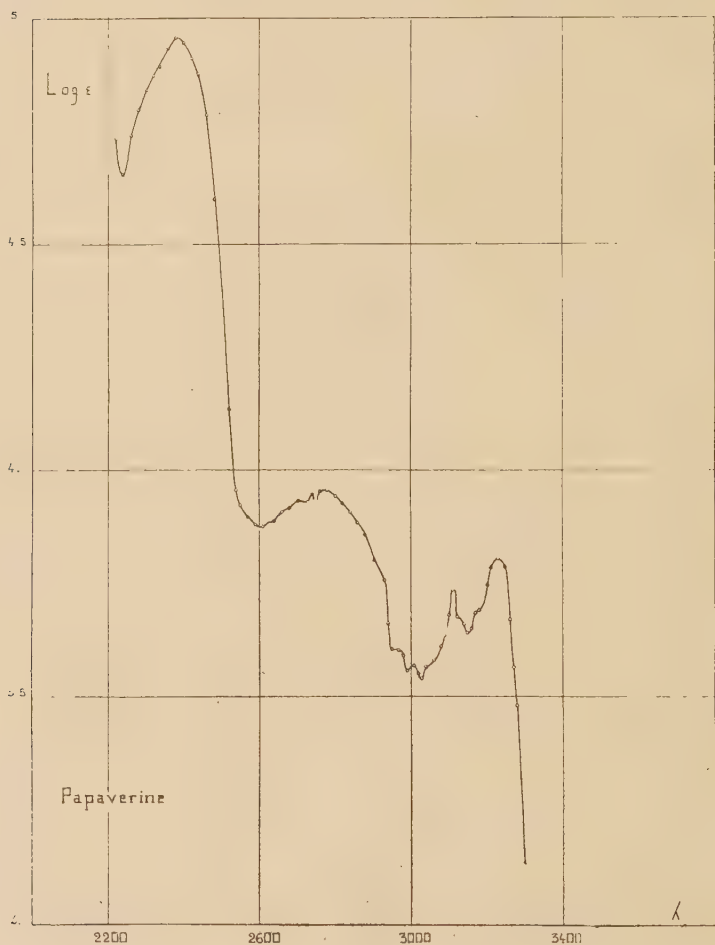


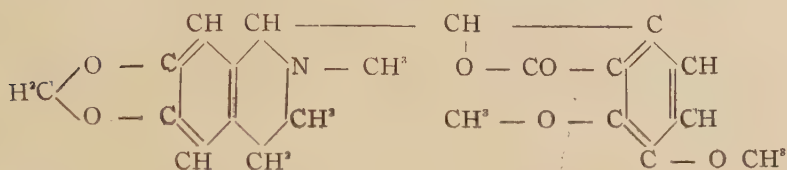
Fig. 23

étroites à 3.261 et 3.117 Å correspondant à des $\text{log } \epsilon$ de 3,71 et 3,68 et deux bandes larges à 2.802 Å et 2.346 Å avec des $\text{log } \epsilon$ de 3,81 et 3,73; nous retrou-

vons ces quatre bandes à 2.384, 2766, 3.121 et 3.243, mais les log ϵ que nous obtenons sont un peu plus élevés.

C) **Hydrastine** (25), (37).

L'hydrastine est un alcaloïde tiré de l'hydrastis canadensis. Il répond à la formule suivante:



L'hydrastine est une poudre blanche soluble dans l'alcool; les concentrations et les cuves employées pour l'étude de son absorption dans l'ultra-violet sont les suivantes:

N/10.000: 1 mm. de 2.200 à 2.540 et N/10.000
20 mm. de 2.540 à 3.320 Å.

Le spectre obtenu présente deux bandes: de 2.200 à 2.500 Å et de 2.640 à 3.320 Å.

2.251	bande étroite	4,305
2.303	maximum d'une bande large	4,24
2.404	point d'inflexion	4,20
2.645	point d'inflexion	4,10
2.970	maximum de la 2 ^e bande	3,84
3.073	point d'inflexion	3,72
3.111	point d'inflexion	3,65

STEINER a étudié le spectre ultra-violet de l'hydrastine en solution alcoolique et étherée. Il signale une

seule bande large, avec un maximum dans l'absorption à 2.970 Å, et un $\log \epsilon$ de 3,70; nous indiquons

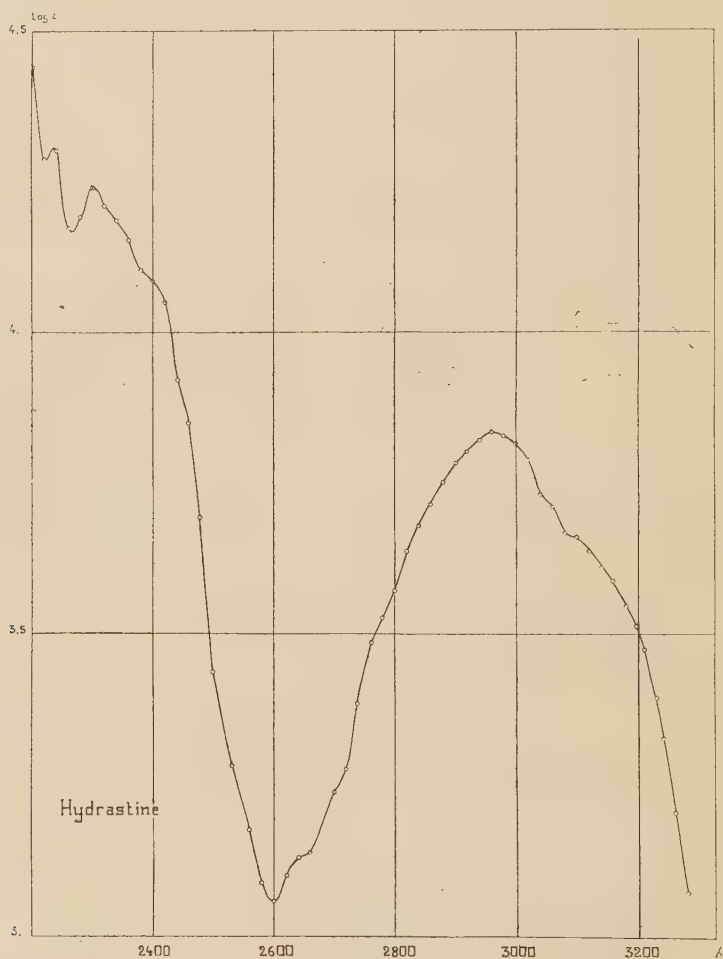
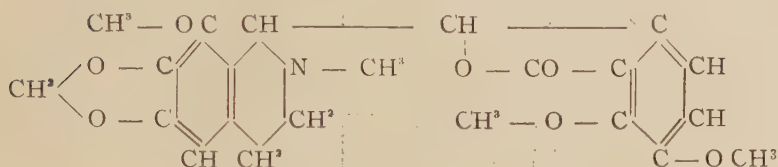


Fig. 24

un certain nombre de points d'inflexion qui n'avaient pas encore été signalés, et qui correspondent à des bandes plus faibles.

D) **Narcotine et chlorhydrate de narcotine** (25),(27),(37).

La narcotine est un des alcaloïdes de l'opium dérivés de l'isoquinoléine. C'est de la méthoxyhydrastine et sa formule répond au schéma suivant:



Par oxydation elle donne de la cotarnine, que nous étudierons plus loin et qui répond à la formule $\text{C}^{12} \text{H}^{13} \text{N} \text{O}^2$; nous avons enfin étudié dans ce groupe la narcéine, base tertiaire correspondante, que l'on peut obtenir synthétiquement en traitant l'iodométhylate de narcotine par la potasse. La narcotine et son chlorhydrate furent étudiés en solution alcoolique avec les mêmes cuves et les mêmes dilutions: N/10.000 1 mm. de 2.180 à 2.500 Å et N/10.000 cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.350 Å. De plus les spectres de ces deux corps furent photographiés sur la même plaque pour permettre leur comparaison exacte. Les deux courbes d'absorption se sont montrées bien parallèles entre 2600 et 3.400 Å; mais dans la région des faibles longueurs d'onde les deux courbes sont décalées l'une par rapport à l'autre. La base narcotine présente de plus une absorption supérieure à celle du chlorhydrate correspondant.

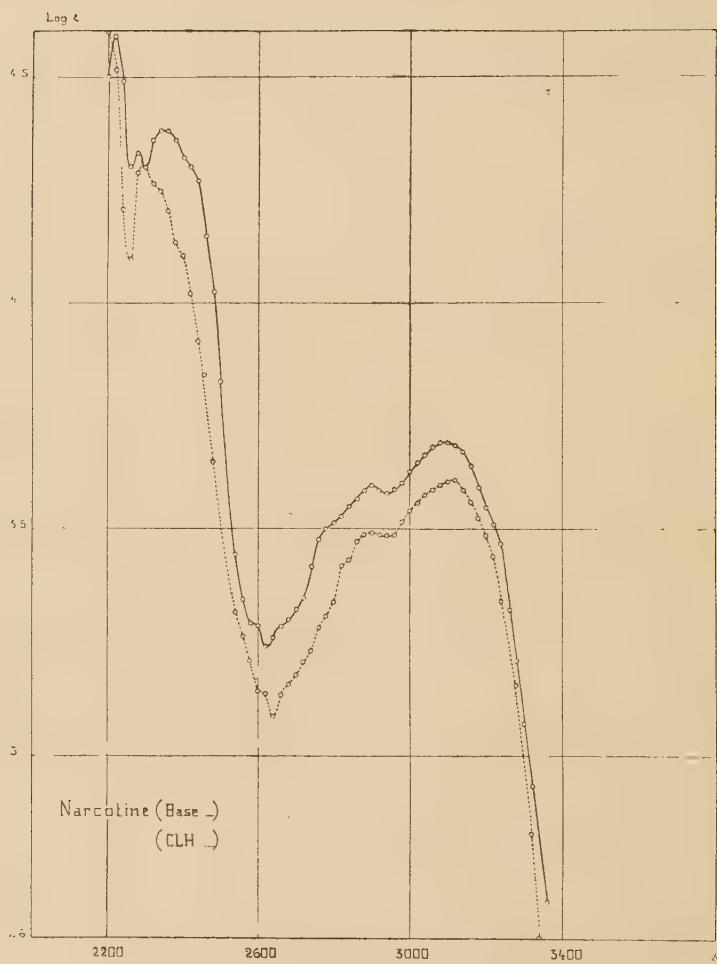


Fig. 25

Base Chlorhydrate			Base Chlorhydrate		
—	—		—	—	
2.220		bande étroite	4,59		
2.283		bande étroite	4,33		
2.353	2.303	bande large	4,30	4,385	
	2.343	point d'inflexion		4,26	
2.425	2.404	point d'inflexion	4,3	4,11	
2.605	2.625	point d'inflexion	3,29	3,14	
2.665	2.665	point d'inflexion	3,28	3,15	
2.795	2.827	point d'inflexion	3,51	3,42	
2.909	2.909	bande étroite	3,59	3,49	
3.110	3.120	bande large	3,67	3,605	
3.250	3.240	point d'inflexion	3,5	3,44	

E) **Narcéine et chlorhydrate de narcéine** (28), (37).

La narcéine se présente, ainsi que son chlorhydrate, sous la forme d'une poudre blanche, cristallisée; nous avons utilisé la base en solution aqueuse et le chlorhydrate en solution alcoolique. Ces deux solutions furent examinées sous une épaisseur de 5 mm., avec une concentration N/10.000.

Les deux spectres obtenus présentent un parallélisme très net. Cependant il existe dans le spectre du chlorhydrate une bande, très faible, à 2.500 Å que l'on ne retrouve pas dans celui de la base; le maximum de la bande large (2.600 à 3.200) est à 2.716 Å dans le chlorhydrate, à 2.766 Å dans la base; on trouve enfin dans le cas de la narcéine un point à 2.060 Å que l'on

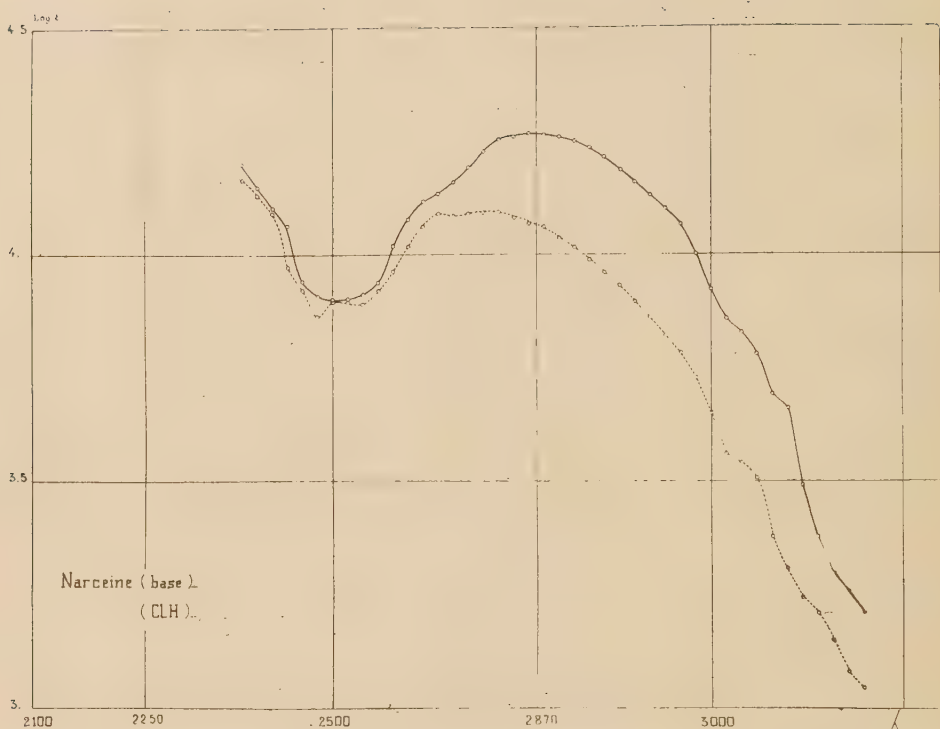


Fig. 26

ne retrouve pas dans celui du chlorhydrate; les résultats des mesures au microphotomètre sont les suivants:

Base Chlorhydrate			Base Chlorhydrate	
—	—		—	—
2.445	2.424	point d'inflexion	4,07	4,05
	2.500	bande étroite		3,995
2.630	2.640	point d'inflexion	4,13	4,09
2.766	2.716	maximum de la		
		bande large	4,27	4,095
2.960		point d'inflexion	4,1	
3.051	3.051	point d'inflexion	3,53	3,53
3.111	3.162	point d'inflexion	3,67	3,21

STEINER qui étudia la narcotine et la narcéine signale dans chacun de ces deux spectres une bande d'absorption à 3.040 Å pour la narcotine et à 2.707 Å pour la narcéine. Nous donnons, en plus de ces bandes à 3.120 Å et à 2.766 Å, un certain nombre de bandes et de points d'inflexion que les auteurs précédents n'avaient pas signalés.

F) Chlorhydrate de cotarnine (23), (29).

Le chlorhydrate de cotarnine est soluble dans l'alcool; nous avons étudié la solution N/10.000 avec une cuve de 5 mm. Le spectre présente deux larges bandes d'absorption de 2.200 Å à 2.700 Å et de 2.800 Å à 4.000 Å. L'étude au microphotomètre donne les résultats suivants:

2.320	point d'inflexion	3,83
2.360	point d'inflexion	3,73
2.505	maximum de 1 ^{re} bande	4,11
3.011	point d'inflexion	3,62
3.192	point d'inflexion	4,11
3.294	point d'inflexion	4,22
3.376	maximum de la 2 ^e bande	4,25
3.624	point d'inflexion	3,91
3.727	point d'inflexion	3,78
3.830	point d'inflexion	3,64

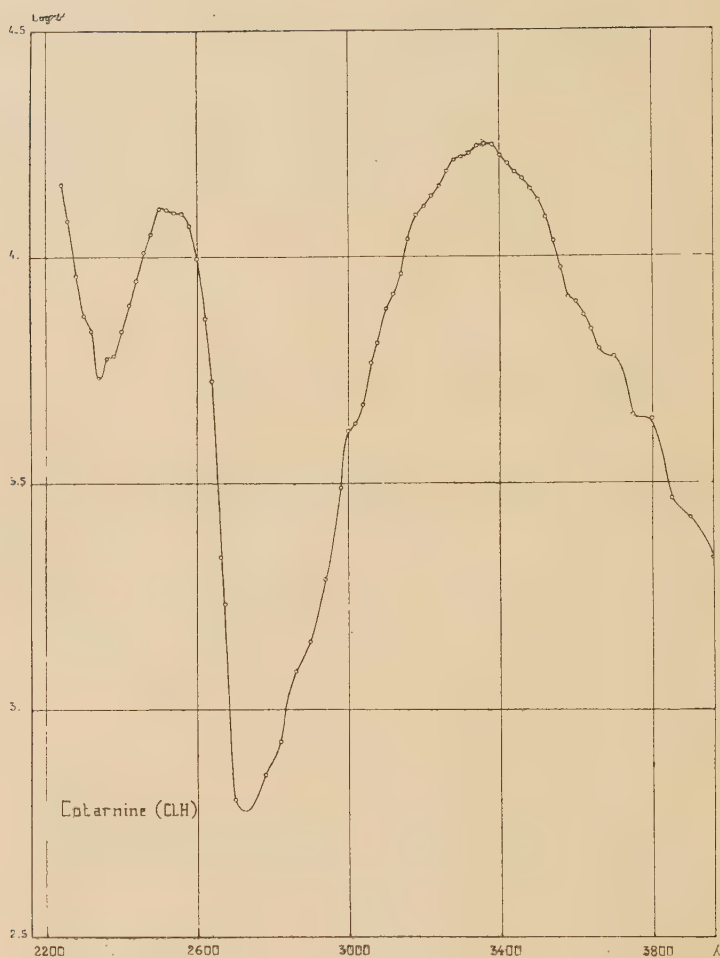


Fig. 27

IV. — GROUPE DE LA QUINOLÉINE

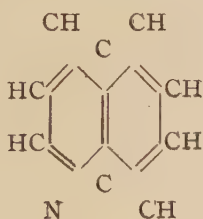
Nous avons classé dans ce groupe à côté de la quino-
léine, l'acide phénylcinchoninique, un certain nombre
d'alcaloïdes tirés des quinquinas, la brucine et l'yohim-

bine tirés l'un de la noix vomique, l'autre du Corianthe Yohimbe (Rubiacees).

Les travaux antérieurs relatifs à la quinoléine et aux alcaloïdes qui en dérivent sont très nombreux. HARTLEY étudia son spectre pour la première fois en 1885 (30); J.-E. PURVIS, LEY et ENGELHARDT, DOBBIE et LAUDER reprirent ces mesures. H. FISCHER (24) mit en évidence six bandes d'absorption à 3.130 Å, 3.062, 2.998, 2.936, 2.875 et 2.788 Å. Nous les avons retrouvées à 3.130, 3.040, 2.995, 2.930, 2.868 et 2.790 Å; nous avons de plus mis en évidence l'existence de bandes faibles et de points d'inflexion non encore signalés.

A) **Quinoléine** (17), (24), (30),)31).

La quinoléine est un liquide, soluble dans l'alcool et qui répond à la formule suivante:



L'échantillon que nous avons étudié nous a été fourni par Merck.

La solution alcoolique possède une absorption très grande dans la région du spectre considérée; nous avons dû employer pour l'étude du spectre la dilution N/10.000 avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.300 Å et une cuve de 20 mm. de 2.360 à 3.160 Å. Le spectre obtenu présente à l'œil sept bandes d'ab-

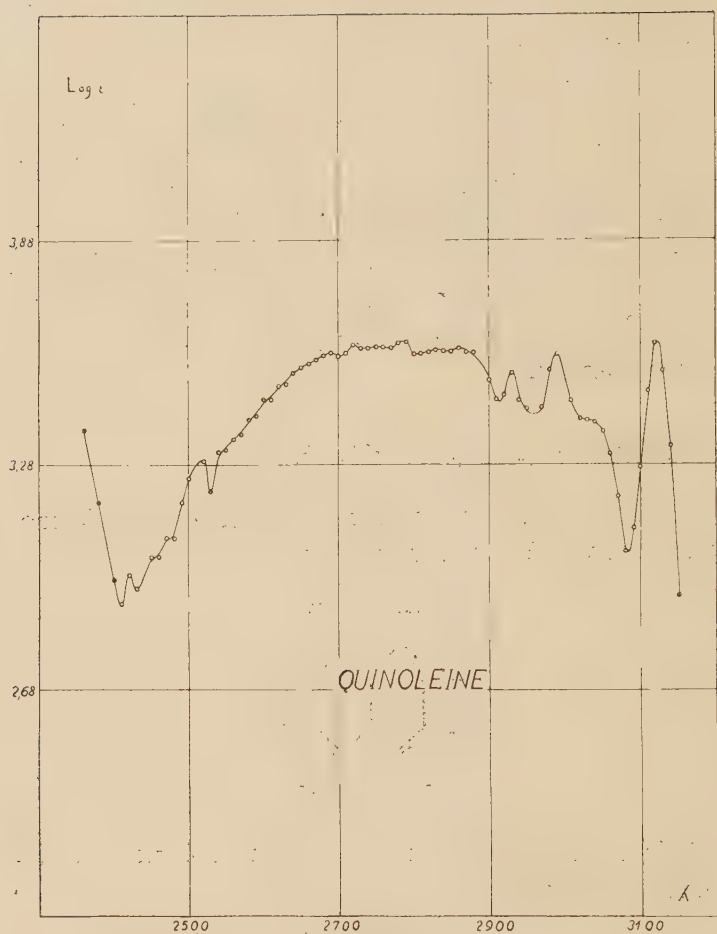


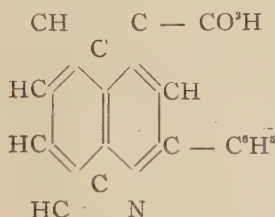
Fig. 28

sorption nettes; nous avons pu, au microphotomètre, obtenir les résultats suivants:

2.424	bande faible	2,98
2.517	bande étroite assez intense	3,29
2.555	point d'inflexion	3,33
2.695	bande faible	3,58
2.725	bande étroite faible	3,60
2.790	maximum de la bande large	3,58
2.837	bande large très faible	3,58
2.868	bande large	3,59
2.939	bande étroite	3,525
2.995	bande étroite	3,57
3.040	point d'inflexion	3,40
3.130	bande étroite intense	3,60

B) Acide phénylcinchoninique.

L'acide α phénylcinchoninique, ou Atophan, répond à la formule suivante:



Nous avons étudié son spectre d'absorption ultra-violet parce que sa composition le rapproche des alcaloïdes des quinquinas tels que la cinchonine. C'est en effet le dérivé phénylé de l'acide quinoléine-carbonique, ou acide cinchonique; il peut être obtenu par oxydation de la cinchonine par l'acide azotique.

L'atophan se présente sous l'aspect d'une poudre jaunâtre, soluble dans l'alcool.

Nous avons étudié la solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.800 Å et

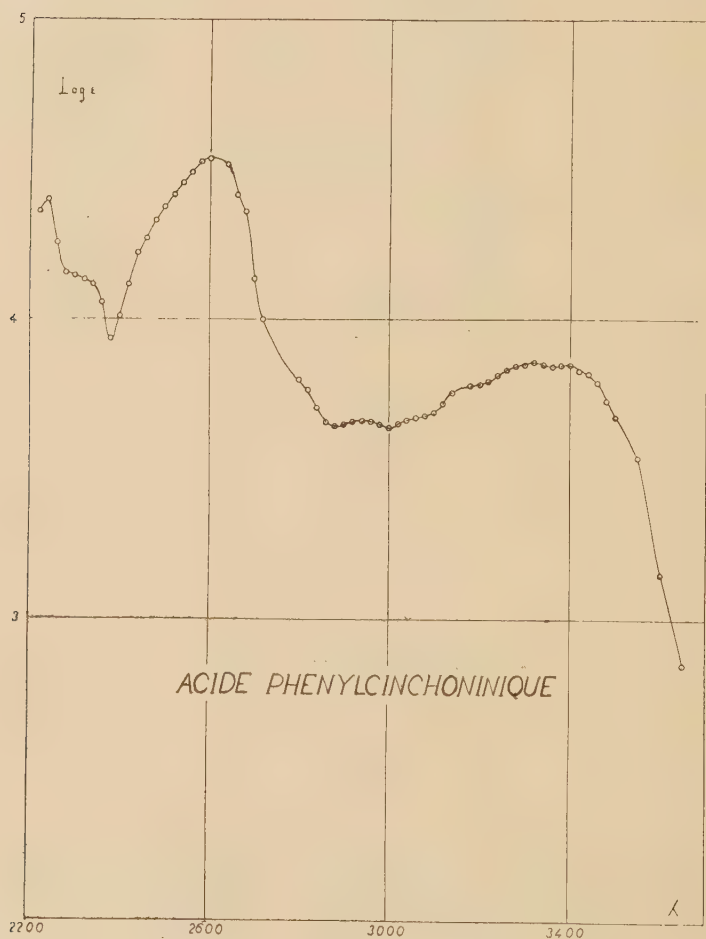


Fig. 29

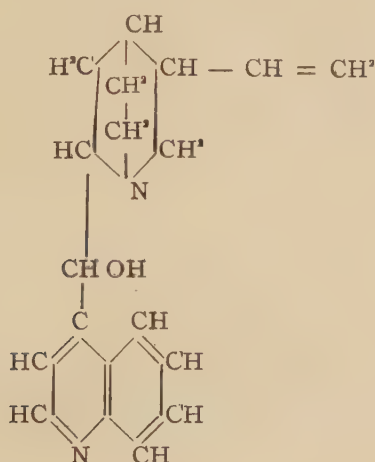
N/1.000 cuve de 1 mm. de 2.800 à 3.650 Å; le spectre obtenu présente trois zones d'absorption sélective : au-dessous de 2.400 Å, de 2.400 à 2.800 Å et de 3.000

à 3.600 Å. La courbe d'absorption obtenue présente les maxima et les points d'inflexion suivants:

2.303	point d'inflexion	4,13
2.605	maximum de la première bande	4,52
2.655	point d'inflexion	4,40
2.827	point d'inflexion	3,77
2.960	bande d'absorption	3,66
3.070	point d'inflexion	3,67
3.170	point d'inflexion	3,78
3.335	maximum d'une bande large	3,86
3.420	maximum d'une bande large	3,85

C) Cinchonine (31).

La cinchonine est un des alcaloïdes des quinquinas; il répond à la formule suivante:



La cinchonine et la quinine ont été étudiées pour la première fois par HARTLEY (30), puis par DOBBIE et LAUDER (31) en 1911. H. FISCHER (24) donne leurs spectres dans son ouvrage.

Ce composé, ainsi que ses dérivés provenait de la maison Boehringer et Soehne. Cependant le sulfate de

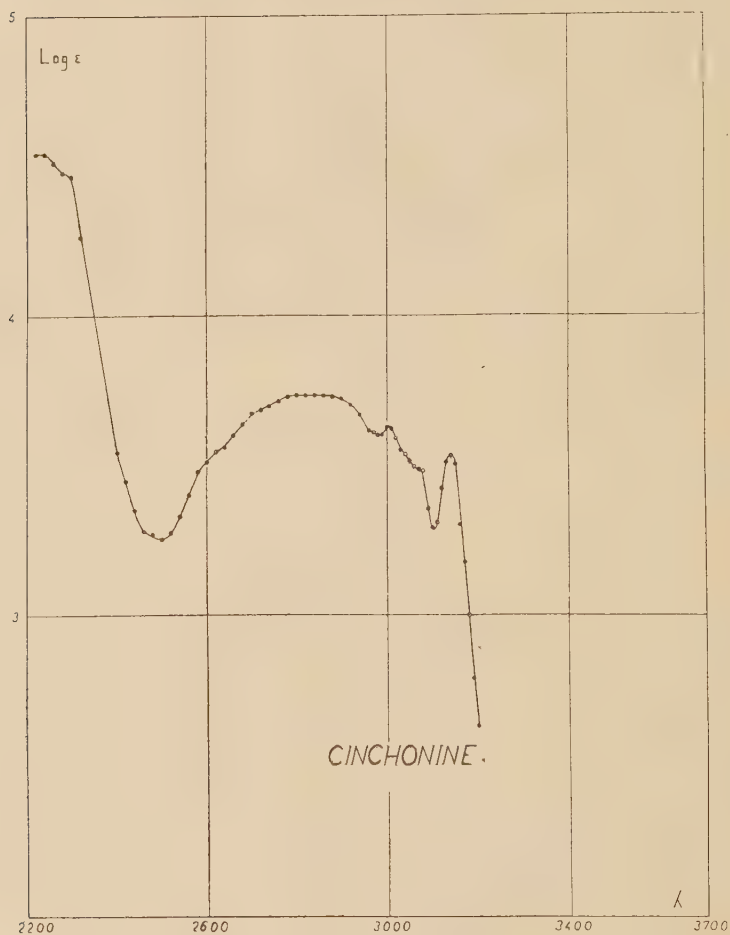


Fig. 30

quinidine nous a été fourni par NATIVELLE et deux des dérivés de la quinine, Aristochin et Euquinine, par BAYER.

La cinchonine fut étudiée en solution alcoolique N/10.000 avec un cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.400 Å, et une cuve de 20 mm. de 2.400 à 3.200 Å. On obtient ainsi trois bandes d'absorption dont les maxima sont donnés dans le tableau suivant:

2.303	point d'inflexion	4,47
2.605	point d'inflexion	3,51
2.705	point d'inflexion	3,67
2.846	maximum d'une bande large	3,74
3.020	bande étroite	3,63
3.075	point d'inflexion	3,48
3.150	bande étroite très profonde	3,53

H. FISCHER signale dans le spectre de la solution alcoolique de la cinchonine deux bandes à 3.150 Å et 2.818 Å; nous les retrouvons à 3.150 Å et 2.846 Å. La bande étroite à 3.020 Å n'est pas signalée dans les résultats donnés par cet auteur.

D) **Cinchonidine** (31), (24).

La cinchonidine est le stéréoisomère de la cinchonine; ce composé fut également étudié en solution alcoolique, les cuves et les concentrations étant les mêmes que dans le cas de la cinchonine.

Le spectre obtenu est identique à celui de la cinchonine dans la région de 2.200 à 3.200 Å; mais on obtient à 3.325 Å une bande assez intense qu'on ne retrouve pas dans le spectre de la cinchonine; les valeurs des log ϵ sont les mêmes pour ces deux composés.

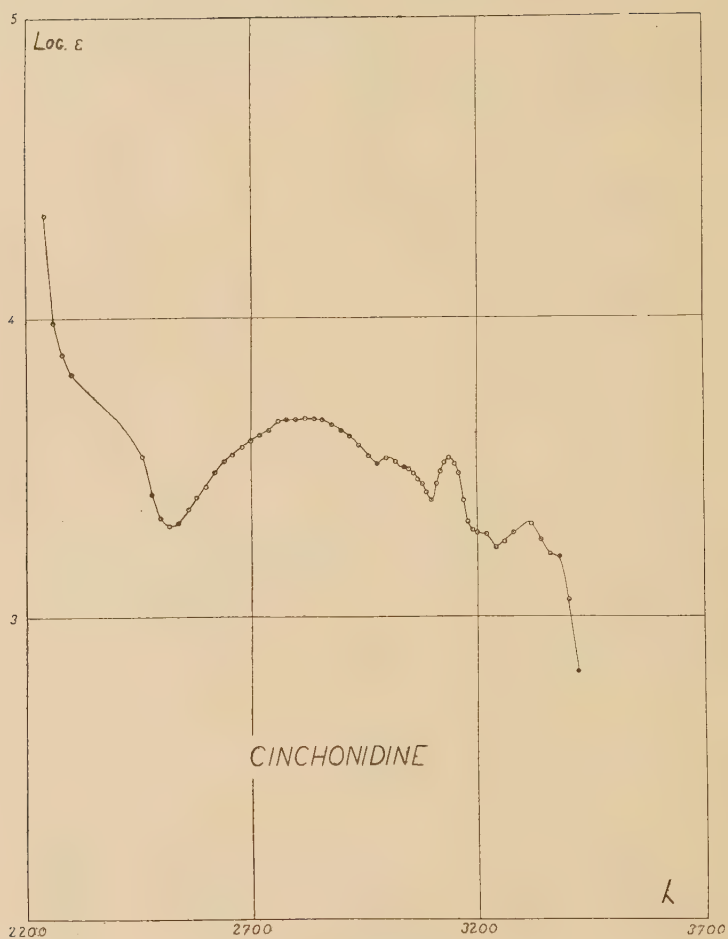


Fig. 31

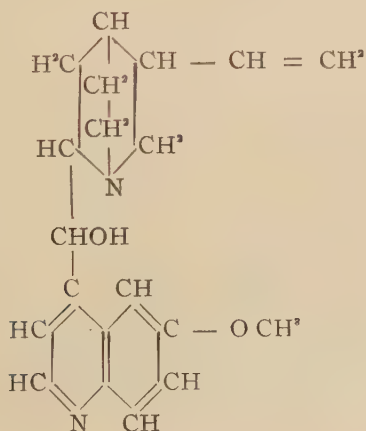
La courbe obtenue présente les maxima et les points d'inflexion suivants:

2.705	point d'inflexion	3,61
2.846	maximum d'une bande large	3,66
3.011	bande étroite	3,53
3.050	point d'inflexion	3,50
3.150	bande très profonde	3,53
3.220	point d'inflexion	3,27
3.325	bande étroite	3,31
3.400	point d'inflexion	3,20

H. FISCHER donne comme longueurs d'onde des deux maxima 3.150 Å et 2.842 Å. Nous retrouvons 3.150 Å et 2.846 Å.

E) **Quinine** (20), (24), (31), (32).

La quinine ou méthoxycinchonine répond à la formule suivante:



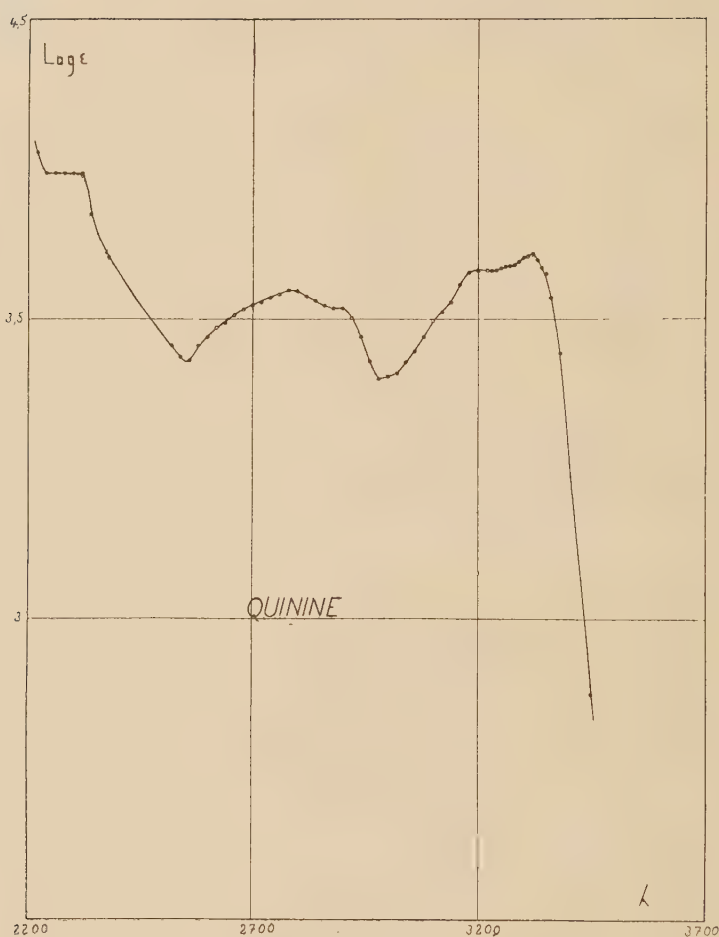


Fig. 32

On a étudié son spectre en solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et une cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.500 Å. Le spectre obtenu présente 3 zones d'absorption sélec-

tive: au-dessous de 2.500 Å, de 2.600 Å à 3.000 Å et de 3.000 à 3.500 Å.

2.260	point d'inflexion	3,96
2.787	maximum de la bande large	3,58
2.810	point d'inflexion	3,54
3.130	point d'inflexion	3,50
3.212	bande étroite	3,66
3.295	bande très faible	3,68
3.336	bande étroite	3,72

F) Quinidine et sulfate de quinidine (24), (20).

La quinidine est le stéréoisomère de la quinine; nous l'avons étudiée ainsi que son sulfate en solution alcoolique: N/10.000 cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.400 Å pour la quinidine; N/10.000 cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et N/1.000 cuve de 1 mm. de 2.500 à 3.400 Å pour le sulfate de quinidine. Les deux spectres présentent trois bandes d'absorption de 2.200 Å à 2.500 Å, de 2.600 Å à 3.030 Å et de 3.030 à 3.500 Å; les lgs obtenus sont nettement supérieurs dans le cas du sulfate de quinidine à ceux correspondant à la quinidine.

Quinidine	Sulfate		Quinidine	Sulfate
—	—		—	—
2.320	2.310	Maximum de la		
		1 ^{re} bande	4,73	4,72
2.405	2.385	point d'inflexion	4,64	4,65
2.706	2.660	point d'inflexion	3,37	3,78
2.802	2.800	maximum de la		
		2 ^e bande large	3,44	3,85
2.909	2.914	point d'inflexion	3,35	3,79
	2.995	point d'inflexion		3,66
	3.090	point d'inflexion		3,65
3.210	3.250	bande étroite	3,52	3,97
3.265	3.315	bande large	3,55	3,98
3.326	3.356	bande étroite	3,57	4,05

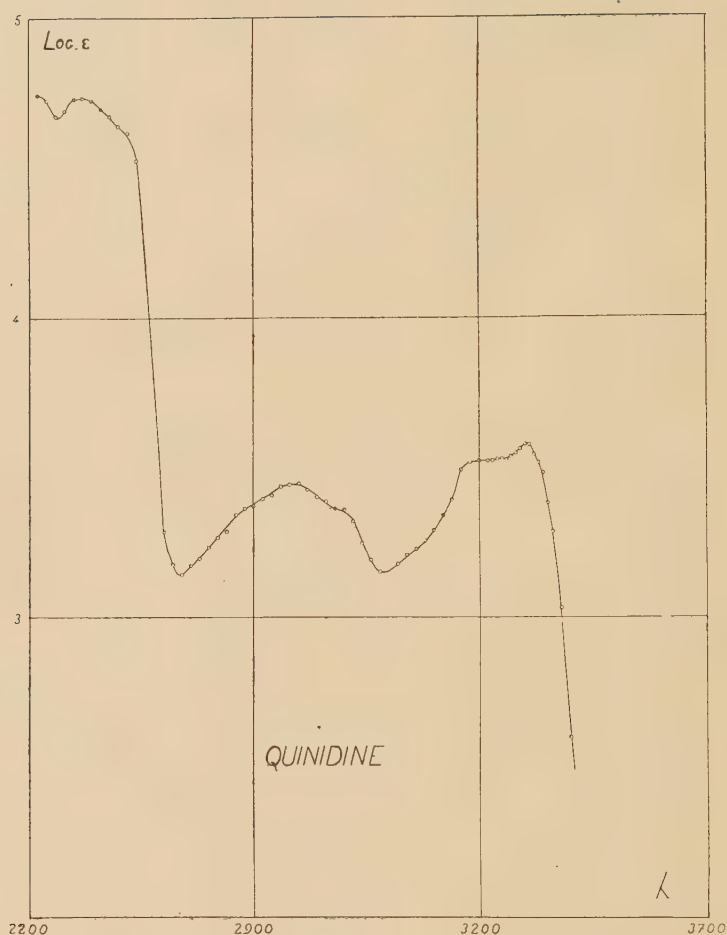


Fig. 33

Les trois bandes principales à 2.300, 2.787 et 3.295 avaient déjà été signalées par les auteurs précédents dans les spectres de la quinine et de la quinidine.

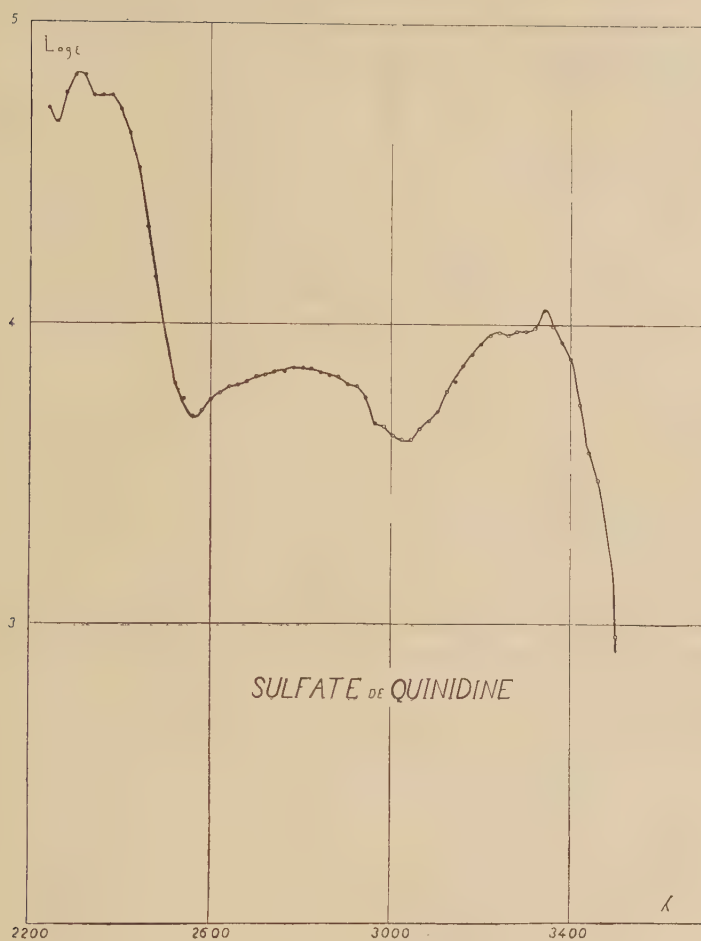


Fig. 34

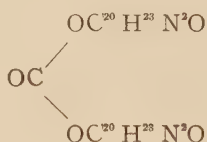
G) **Dérivés de la quinine** (24).

Ce sont l'aristochin, l'euquinine, la saloquinine et l'apochin;

L'aristochin, l'euquinine et l'apochin furent étudiés par H. FISCHER en 1925.

1) *Aristochin.*

C'est un composé fabriqué par la maison Bayer à Liverkusen; c'est l'éther carbonique de la quinine.



Il se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et le chloroforme. La solution alcoolique N/10.000 fut étudiée avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å, et une cuve de 5 mm. de 2.500 à 3.500 Å. Le spectre obtenu présente 3 bandes d'absorption: de 2.200 à 2.400 Å, de 2.600 à 3.000 Å et de 3.000 à 3.500 Å.

Les résultats du dépouillement au microphotomètre sont les suivants:

2.340	maximum d'une bande large	4,64
2.383	point d'inflexion	4,615
2.625	bande étroite	3,43
2.726	bande étroite	3.715
2.787	maximum de la 2 ^e bande	3,75
2.827	point d'inflexion	3,675
2.878	point d'inflexion	3,58
2.940	bande étroite	3,625
3.115	point d'inflexion	3,6
3.272	bande large	3,93
3.355	bande étroite	3,975

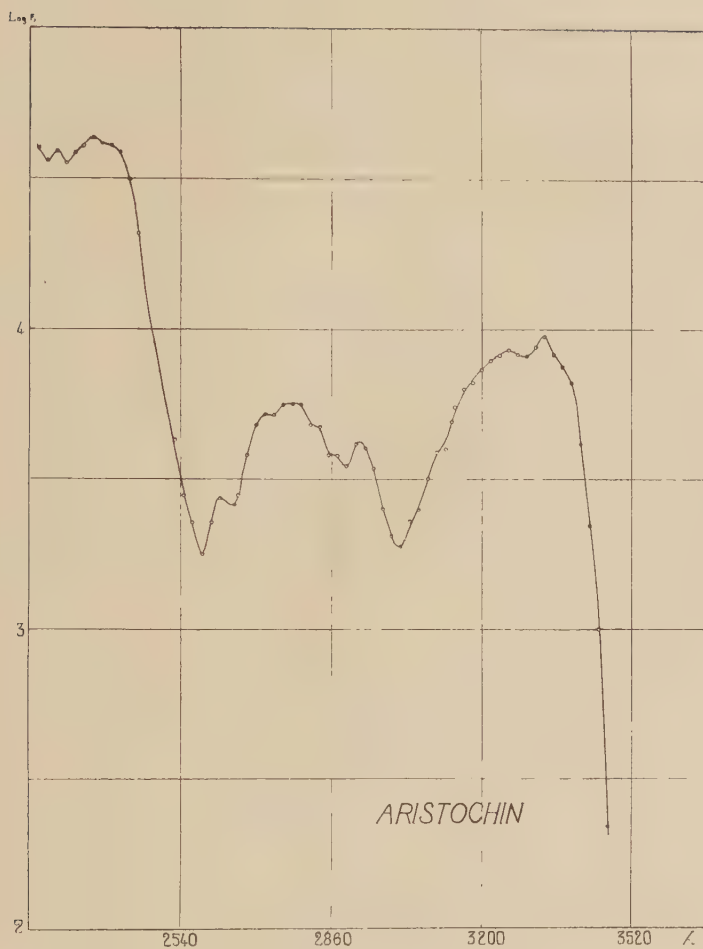
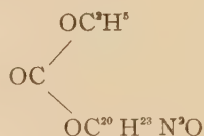


Fig. 35

2) Euquinine.

L'euquinine, ou éthyl carbonate de quinine, est également fabriqué par la maison Bayer.



Nous avons étudié le spectre de ce composé en solution alcoolique N/10.000 cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et N/10.000 cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.500 Å. On observe encore ici trois bandes d'absorption de 2.200 à 2.600 Å, de 2.600 à 3.000 Å et de 3.000 à 3.500 Å.

2.340	maximum de la 1 ^{re} bande	4,75
2.405	point d'inflexion	4,69
2.706	point d'inflexion	3,62
2.807	maximum d'une bande large	3,54
2.888	point d'inflexion	3,49
3.040	point d'inflexion	3,33
3.315	point d'inflexion	3,48
3.274	maximum d'une bande large	3,68
3.342	maximum d'une bande étroite	3,70

H. FISCHER signale trois bandes d'absorption dont les maxima sont situés à 3.304 Å, 2.807 Å et 2.331 Å; nous avons obtenu 3.274 Å, 2.807 Å et 2.340 Å.

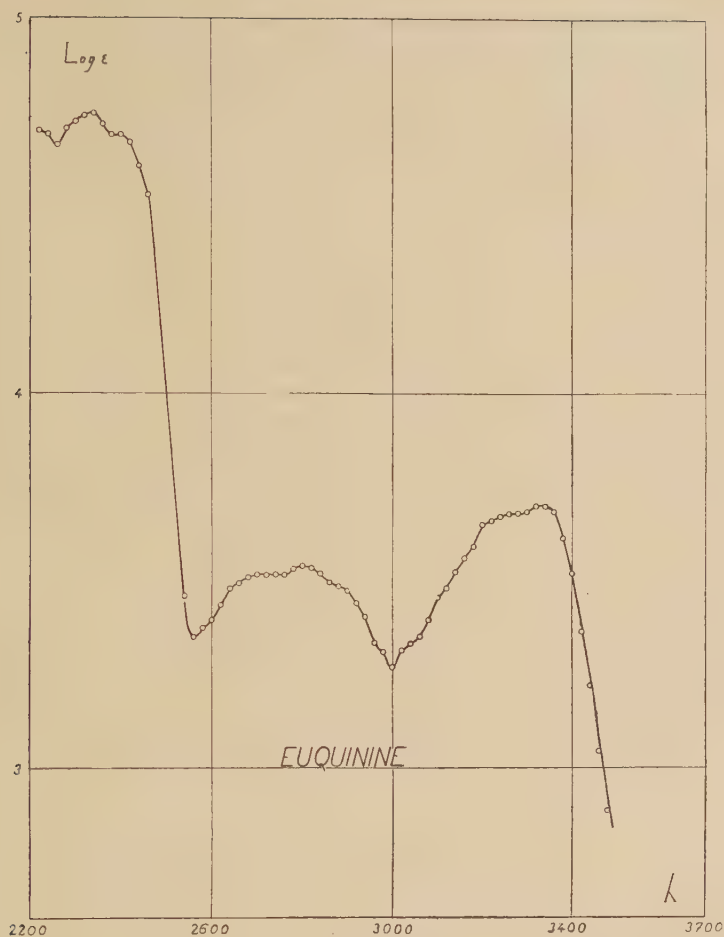
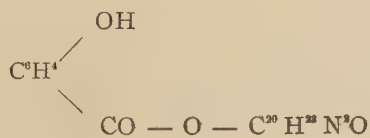


Fig. 36

3) Saloquinine.

C'est l'éther salicylique de la quinine.



Ce composé qui se présente sous l'aspect d'une poudre blanche insoluble dans l'eau fut étudié en solution

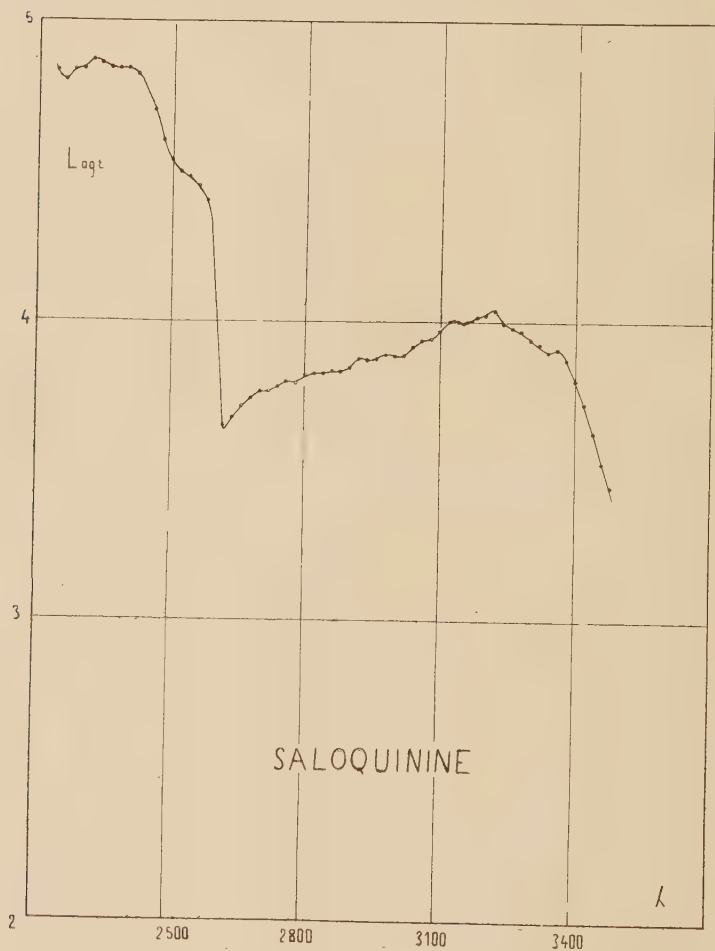


Fig. 37

alcoolique N/10.000 avec une cuve de 1 mm.; le spectre obtenu ne présente plus les trois bandes caractéristiques des dérivés de la quinoléine étudiés précédem-

ment mais deux zones d'absorption sélective : de 2.200 à 2.600 Å et de 2.600 à 3.500 Å; une analyse quantitative de la courbe permet cependant d'y distinguer des points d'inflexion et des bandes très faibles correspondant aux bandes de la quinine telle la bande 3.380 Å par exemple.

2.333	maximum de la 1 ^{re} bande large	4,87
2.405	point d'inflexion	4,84
2.545	point d'inflexion	4,48
2.725	point d'inflexion	3,72
2.777	point d'inflexion	3,80
2.846	point d'inflexion	3,825
2.935	bande étroite faible	3,875
2.990	bande très faible	3,89
3.080	point d'inflexion	3,94
3.140	bande étroite	4,01
3.232	maximum de la 2 ^e bande large	4,04
3.380	bande étroite	3,91

Les log ϵ sont supérieurs à ceux que l'on obtient dans les précédents dérivés de la quinine.

4) *L'apochin*,

ou acétylsalicylate de l'éther acétylsalicylique de la quinine, fut étudié en solution alcoolique N/10.000 cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et cuve de 5 mm. de 2.500 à 3.600 Å.

On retrouve ici le spectre habituel des dérivés de la quinine avec trois bandes d'absorption de 2.200 à 2.600 Å, de 2.600 à 3.000 Å et de 3.000 à 3.500 Å.

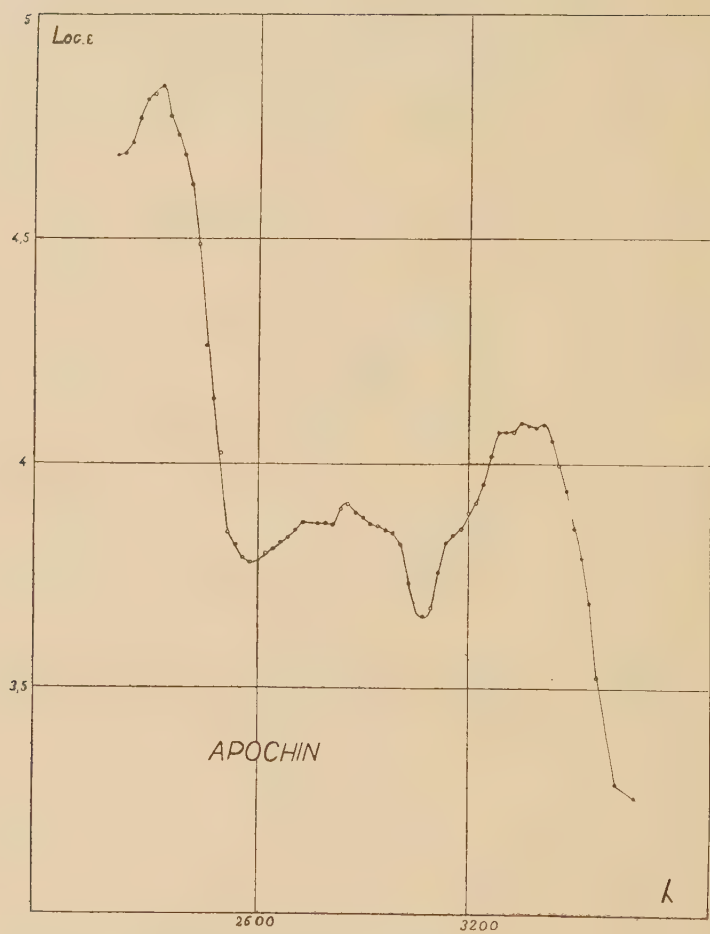


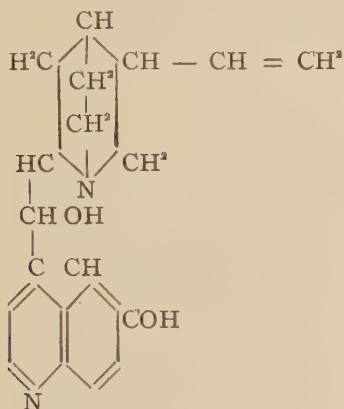
Fig. 38

La courbe obtenue présente les maxima suivants:

2.340	maximum de la 1 ^{re} bande	4,84
2.384	point d'inflexion	4,73
2.726	point d'inflexion	3,87
2.777	point d'inflexion	3,863
2.846	maximum de la 2 ^e bande large	3,91
2.939	point d'inflexion	3,86
3.120	point d'inflexion	3,54
3.262	maximum d'une bande étroite	4,10
3.316	maximum d'une bande étroite	4,12
3.376	maximum d'une bande étroite	4,12

H) L'hydrocupréine et ses dérivés.

L'hydrocupréine est le produit d'hydrogénation de la cupréine, alcaloïde retiré des quinquinas et répondant à la formule suivante:



La cupréine est par conséquent le phénol correspondant à la quinine. A l'hydrocupréine correspond toute une série de dérivés que nous avons étudiés: méthylhydrocupréine ou hydroquinine, éthylhydrocupréine ou optoquine, isoamylhydrocupréine ou eucupine et dichlorhydrate d'isooctylhydrocupréine ou vuzin.

1) *Hydrocupréine* (24).

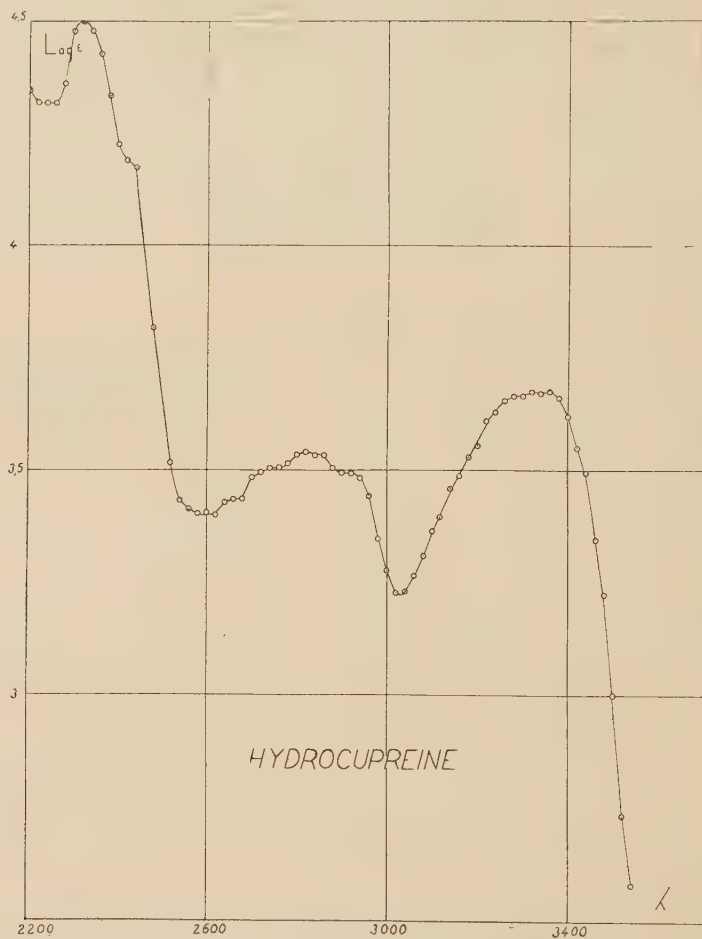


Fig. 39

Nous avons étudié ce composé en solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et une cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.500 Å.

Le spectre présente trois zones d'absorption : de 2.200 à 2.500 Å, de 2.600 à 3.000 et de 3.000 à 3.500 Å.

Les résultats sont les suivants:

2.323	maximum d'une bande large	4,5
2.434	point d'inflexion	4,18
2.665	point d'inflexion	3,44
2.756	point d'inflexion	3,503
2.830	maximum d'une bande large	3,54
2.930	point d'inflexion	3,49
3.372	maximum d'une bande large	3,67

H. FISCHER signale pour l'hydrocupréine deux bandes seulement: 3.337 Å et 2.839 Å; nous avons obtenu 3.372 Å et 2.830 Å.

2) Méthylhydrocupréine.

La solution alcoolique N/10.000 fut étudiée avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et une cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.500 Å. Le spectre présente encore trois zones d'absorption: 2.200 à 2.500; 2.500 à 3.000 et 3.000 à 3.500 Å, et la courbe des log ϵ présente les maxima et les points d'inflexion suivants:

2.303	maximum d'une bande large	4,52
2.434	point d'inflexion	4,00
2.695	point d'inflexion	3,56
2.790	maximum d'une bande large	3,62
2.900	bande étroite	3,556
2.956	point d'inflexion	3,48
3.212	bande étroite	3,71
3.430	bande étroite	3,72

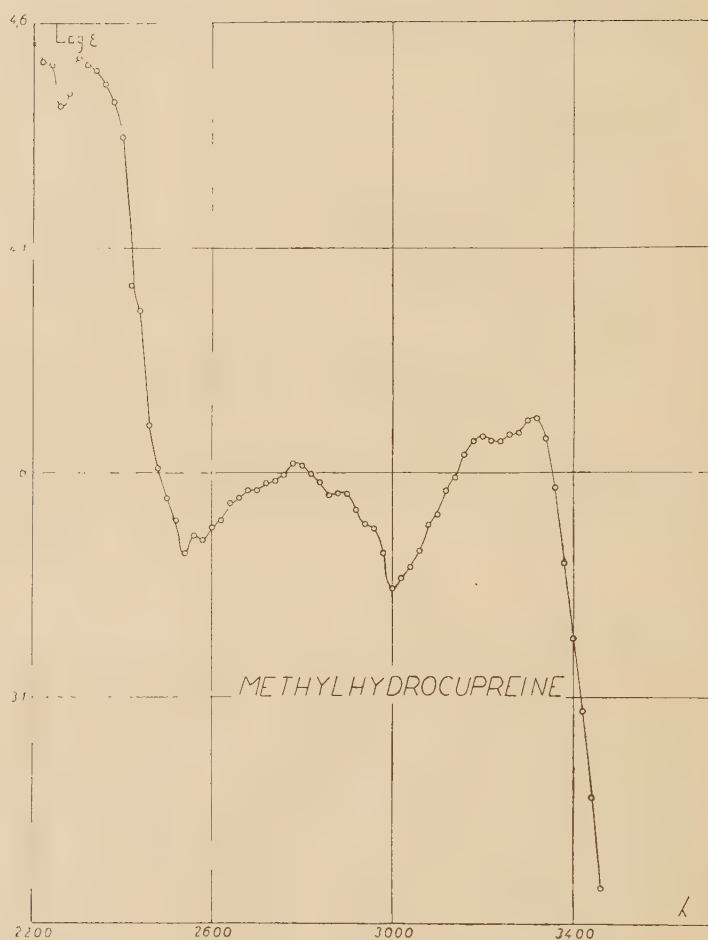


Fig. 40

3) *Ethylhydrocupréine* ou *optoquin* (24).

On a étudié sa solution alcoolique N/10.000 avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å et une cuve

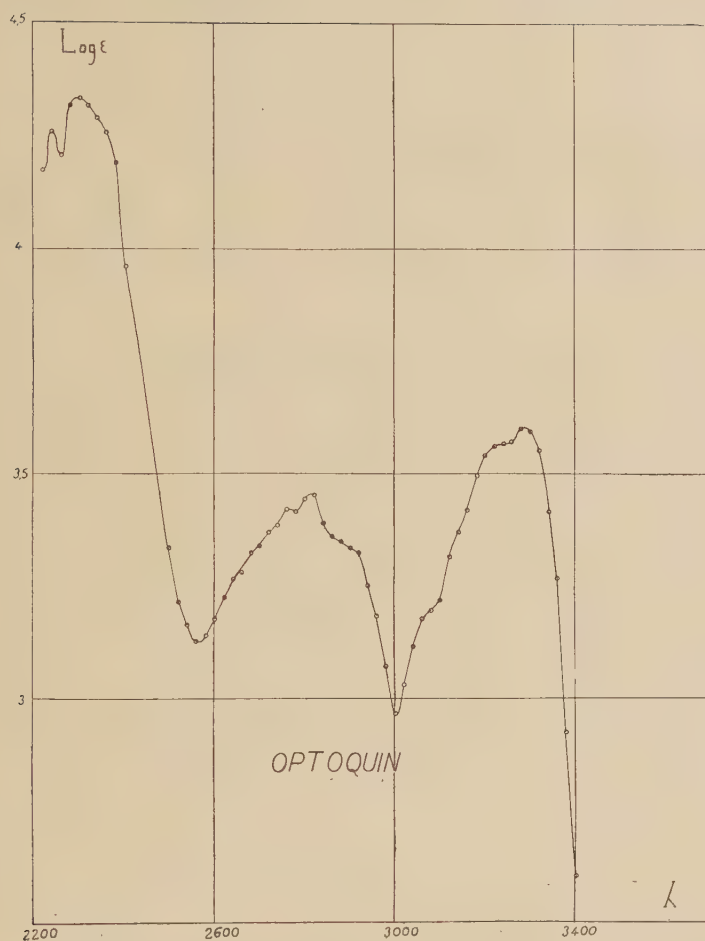


Fig. 41

de 20 mm. de 2.500 à 3.500 Å. Le spectre présente encore les trois bandes d'absorption communes aux dérivés précédents de l'hydrocupréine; les maxima et les

points d'inflexion de la courbe d'absorption sont les suivants:

2.240	bande étroite	4,26
2.303	maximum d'une bande large	4,33
2.771	bande étroite	3,42
2.822	maximum de la bande large	3,456
2.910	point d'inflexion	3,34
3.100	point d'inflexion	3,19
3.245	point d'inflexion	3,57
3.408	bande étroite	3,60

Les deux bandes signalées par H. FISCHER pour l'optoquin ont leurs maxima aux longueurs d'onde 3.355 et 2.875 Å. Nous les avons retrouvées à 3.408 Å et 2.822 Å.

4) *Isoamylhydrocupréine* ou *Eucupin* (24).

Ce composé en solution alcoolique N/10.000 fut étudié avec une cuve de 1 mm. de 2.200 à 2.500 Å; et une cuve de 20 mm. de 2.500 à 3.500 Å; ici encore le spectre obtenu présente trois zones d'absorption sélective de 2.200 à 2.500; de 2.500 à 3.000 et de 3.000 à 3.500 Å. Les $\log \epsilon$ sont encore du même ordre de grandeur.

Le dépouillement au microphotomètre donne les résultats suivants:

2.280	point d'inflexion	4,51
2.343	maximum d'une bande large	4,545
2.395	point d'inflexion	4,485
2.650	point d'inflexion	3,5
2.826	maximum d'une bande large	3,6
2.910	point d'inflexion	3,54
3.120	point d'inflexion	3,54
3.190	bande étroite	3,675
3.254	bande étroite	3,69
3.368	bande étroite	3,72

La bande à 3.306 signalée par H. FISCHER est ici décomposée en trois bandes plus étroites à 3.368,

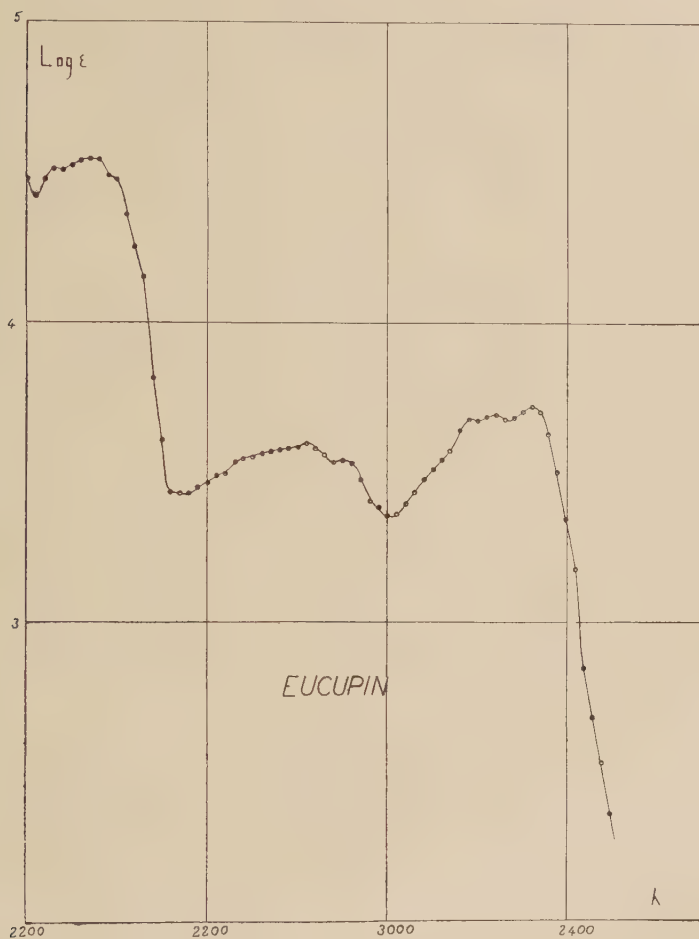


Fig. 42

3.254 et 3.190 Å. La bande à 2.826 n'avait pas été signalée; nous retrouvons à 2.343 la bande indiquée par H. FISCHER à 2.349.

5) *Dichlorhydrate d'isooctylhydrocupréine ou Vuzin (24).*

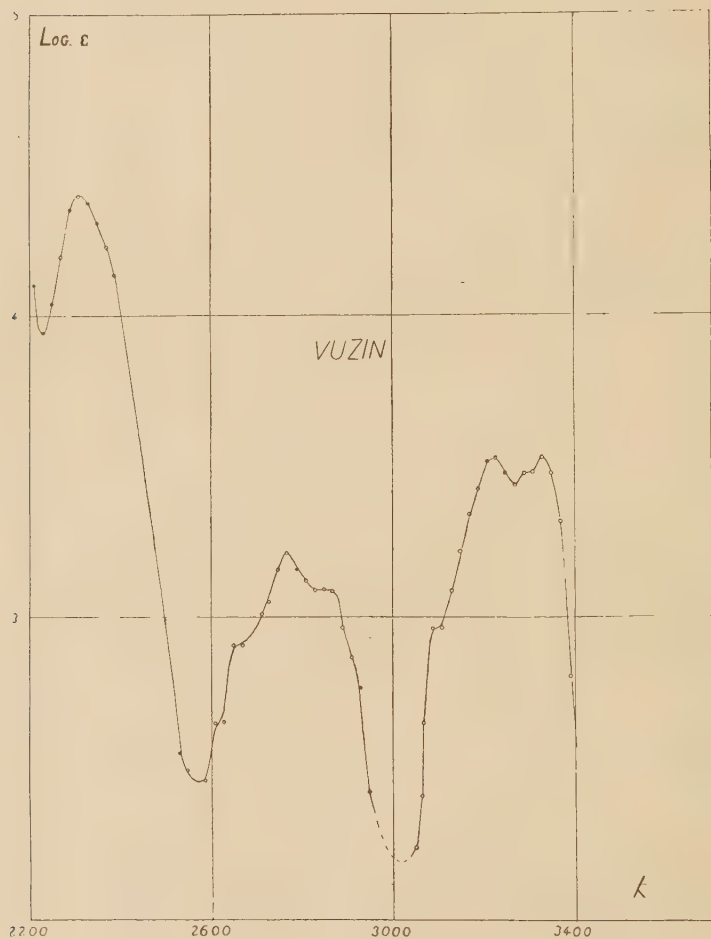


Fig. 43

Nous avons étudié la solution alcoolique N/10.000 de ce composé avec une cuve de 1 mm. de 2.200 Å à

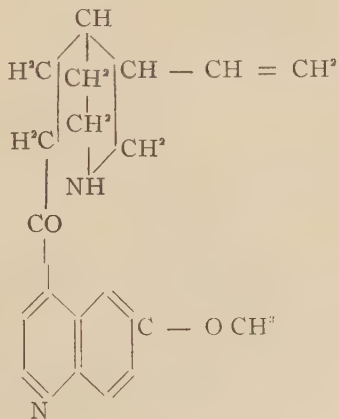
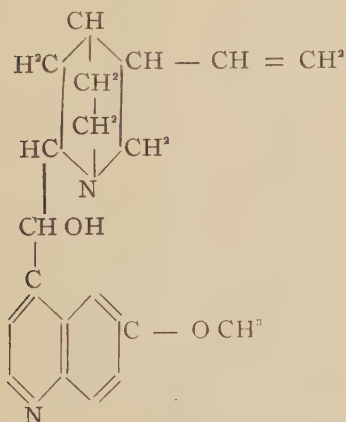
2.500 Å et de 5 mm de 2.500 à 3.400 Å. Le spectre présente encore les trois bandes 2.200 à 2.500, 2.500 à 3.000 et 3.000 à 3.500; mais les $\log \epsilon$ sont nettement plus faibles que dans le cas des autres dérivés de l'hydrocupréine.

Les maxima et les points d'inflexion de la courbe obtenue sont donnés dans le tableau suivant:

2.320	bande large	4,39
2.635	point d'inflexion	2,64
2.688	point d'inflexion	2,91
2.787	bande étroite très intense	3,21
2.880	bande étroite	3,09
3.120	point d'inflexion	2,96
3.250	bande étroite	3,525
3.326	point d'inflexion	3,48
3.363	bande étroite	3,58

I) Quinotoxine et hydroquinotoxine (24), (33).

Par ébullition prolongée en milieu acide, la quinine donne la quinotoxine; il y a rupture du noyau bipipéridique et formation d'un composé à fonction cétonique.



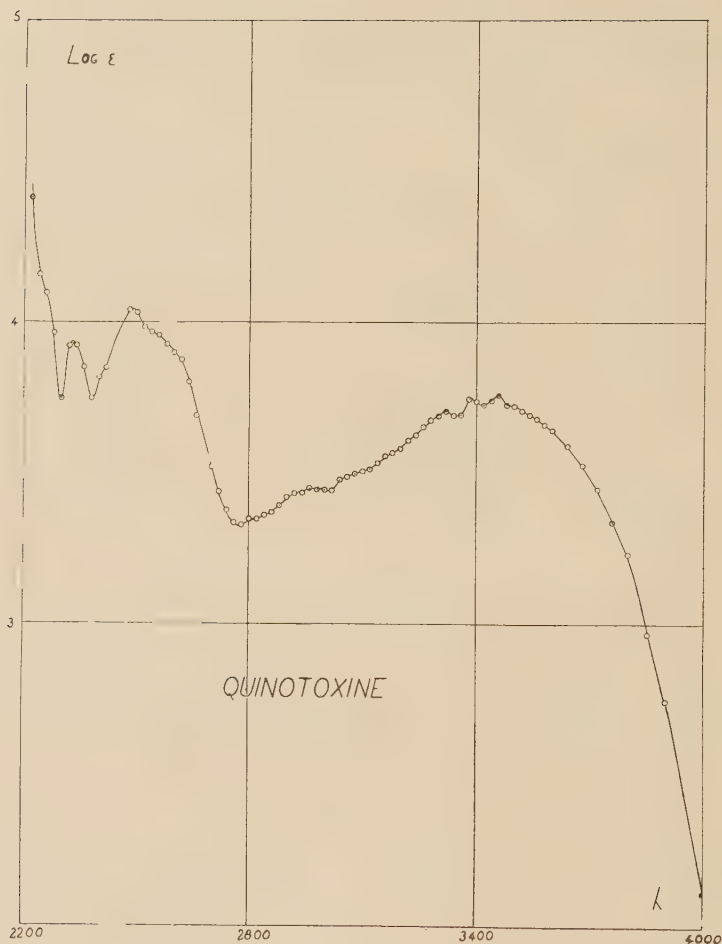


Fig. 44

L'hydroquinotoxine correspond à l'hydroquinine : c'est donc un produit d'hydrogénation de la quinotoxine.

Ces deux composés furent étudiés parallèlement en solution alcoolique N/10.000 avec des cuves de 1 mm.

de 2.200 à 2.500 Å, de 5 mm. de 2.500 à 2.700 Å et de 20 mm. de 2.700 à 4.000 Å; les deux spectres obtenus présentent deux zones d'absorption: au-dessous de 2.800, et de 2.800 à 4.000 Å.

Nous avons obtenu les résultats suivants:

1) *Quinotoxine*:

2.333	bande étroite	3,96
2.485	bande large	4,07
2.566	point d'inflexion	3,96
2.807	point d'inflexion	3,37
2.970	point d'inflexion	3,48
3.070	point d'inflexion	3,52
3.336	bande étroite	3,73
3.396	bande étroite	3,73
3.478	bande étroite	3,79

2) *Hydroquinotoxine*:

2.405	point d'inflexion	4,03
2.525	point d'inflexion	3,84
2.616	point d'inflexion	3,82
2.790	point d'inflexion	3,35
2.888	point d'inflexion	3,35
3.000	bande étroite	3,42
3.112	bande étroite	3,47
3.212	point d'inflexion	3,49
3.418	bande étroite	3,61
3.490	bande étroite	3,62
3.700	point d'inflexion	3,29

H. FISCHER signale dans son travail deux bandes d'absorption à 3.393 Å et 2.267 Å pour l'hydroquinotoxine et à 3.359 Å et 2.321 Å pour la quinotoxine. Nous retrouvons en effet deux maxima à 3.396 Å et 3.418 Å pour ces deux corps.

On remarque que ces deux spectres, par suite de l'introduction dans la molécule d'un groupement cétoni-

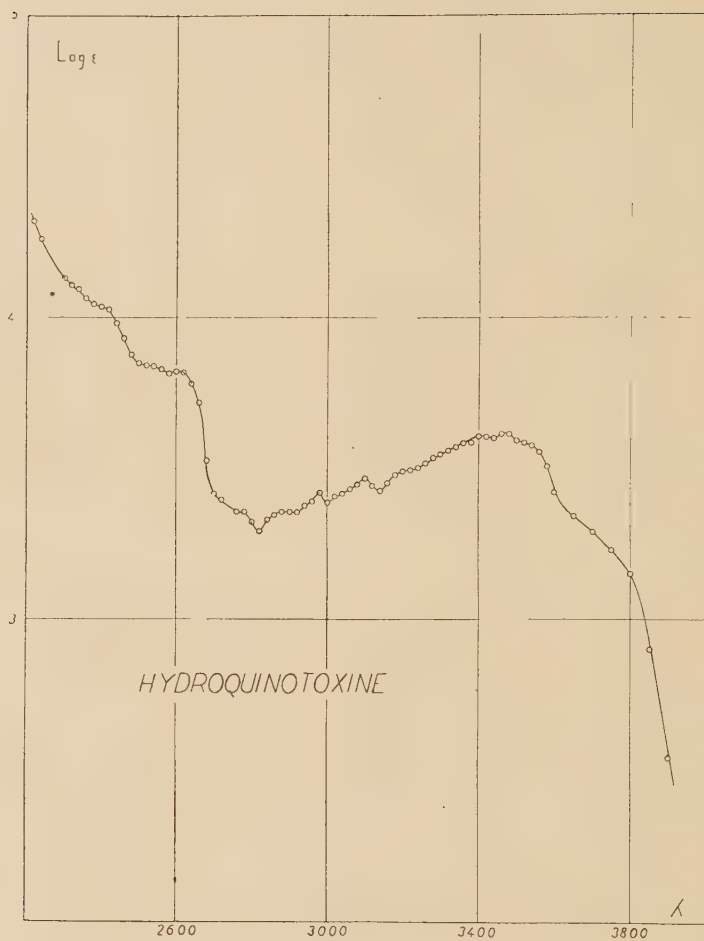


Fig. 45

que, diffèrent très nettement de ceux des autres dérivés de la quinine. Les bandes à 2.700-3.000 et 3.000-3.500 sont ici remplacées par une seule bande très large comprise entre 2.800 et 4.000 Å. Si l'on compare

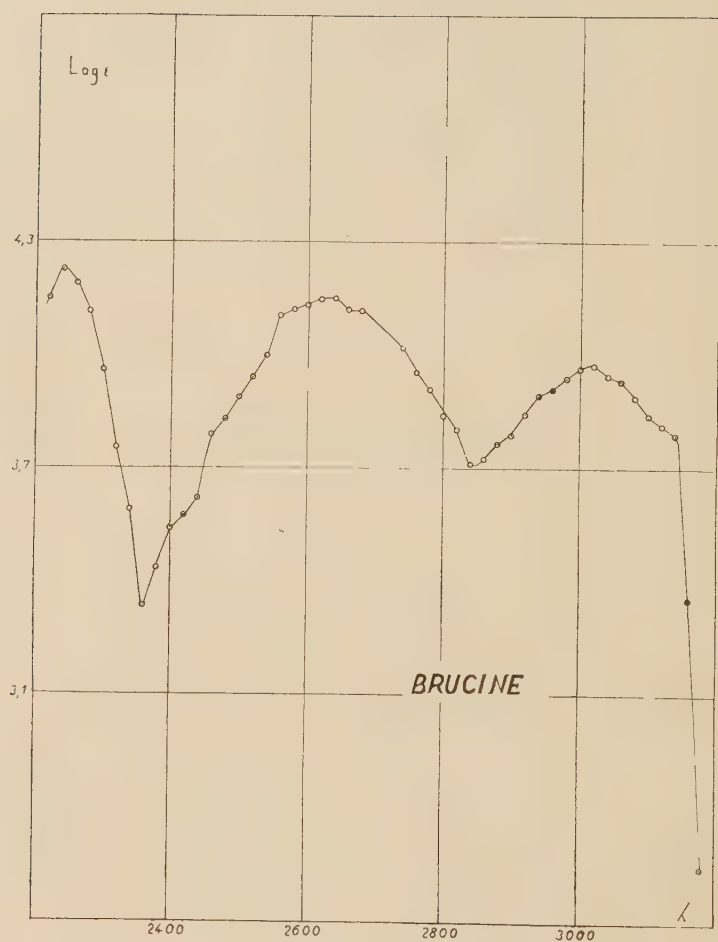


Fig. 46

A. ANDANT signale pour la brucine deux bandes d'absorption à 2.620 et 3.010 Å. Nous les retrouvons à 2.620 et 3.020 Å.

K) **Yohimbine** (24), (35).

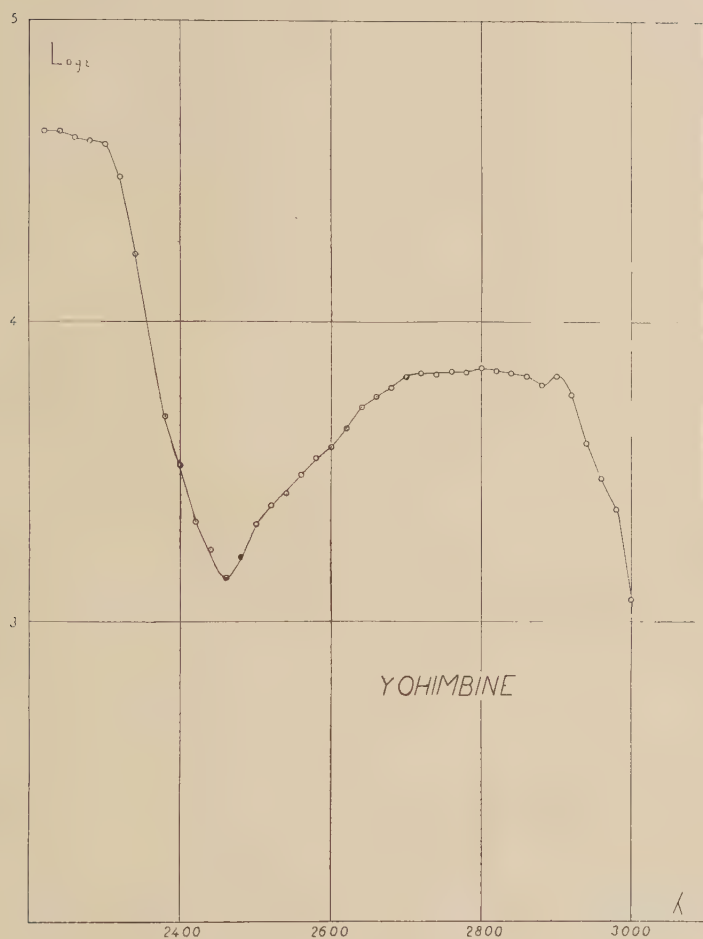


Fig. 47

C'est un alcaloïde retiré du corianthe yohimbe (rubiacées) de formule encore mal définie.

L'échantillon que nous avons étudié provenait de la maison Bayer; c'est une poudre blanche, soluble dans l'alcool; la solution alcoolique présente une absorption sélective intense et nous avons dû employer la cuve de 1 mm. avec une dilution N/10.000 de 2.200 à 2.400 Å et N/1.000 de 2.400 à 3.000 Å; le spectre présente une bande d'absorption très large de 2.500 à 3.000 Å; la courbe des logarithmes présente les maxima suivants:

2.303	point d'inflexion	4,6
2.505	point d'inflexion	3,32
2.646	point d'inflexion	3,58
2.807	bande large	3,84
2.810	bande étroite	3,82
2.990	point d'inflexion	3,37

H. FISCHER a étudié l'yohimbine en solution aqueuse et a obtenu une bande d'absorption très large avec un maximum à 2.743 Å; nous le retrouvons un peu déplacé, à 2.807 Å.

V. — ALCALOIDES NON CLASSÉS

A) Colchicine.

La colchicine est un alcaloïde retiré de la colchique (*colchicum autumnale*). Sa formule globale est la suivante: $C^{22}H^{25}NO^6$; c'est l'éther méthylique de la colchicéine $C^{21}H^{23}NO^6$.

Nous avons étudié sa solution alcoolique N/5.000, cuve de 1 mm., de 2.200 à 2.600 et N/1.000, cuve de 1 mm., de 2.500 à 3.900, le spectre présente trois zones d'absorption de 2.200 à 2.400, de 2.400 à 2.800

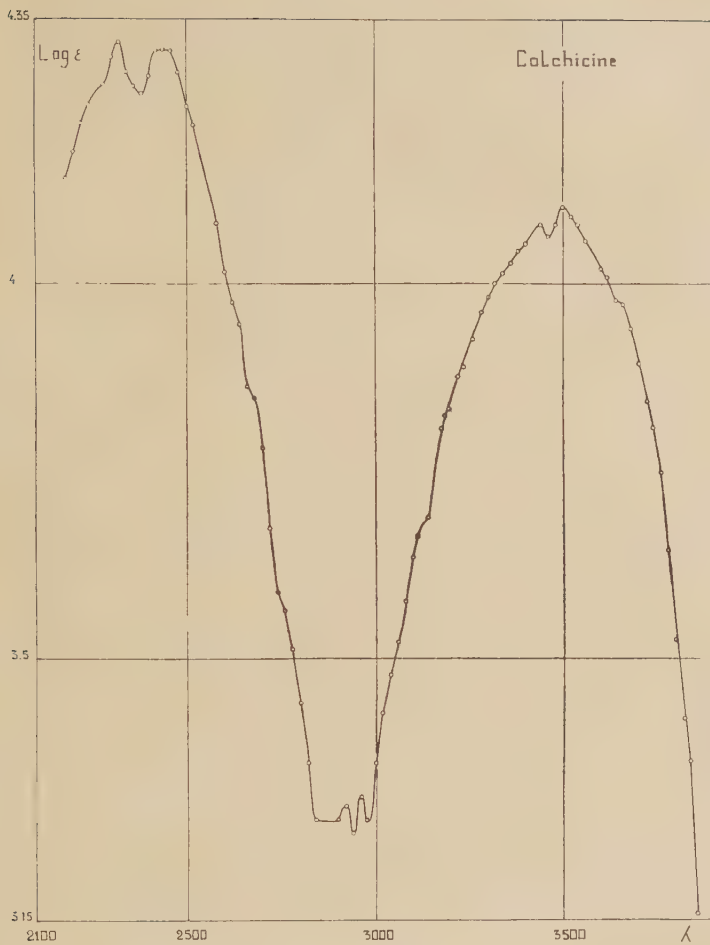


Fig. 48

et de 3.000 à 3.900; les résultats des mesures au microphotomètre sont les suivants:

2.320	bande étroite	4,32
2.445	bande étroite	4,31
2.675	point d'inflexion	3,85
3.140	point d'inflexion	3,68
3.460	bande étroite	4,08
3.520	bande étroite	4,1

B) Nitrate d'aconitine.

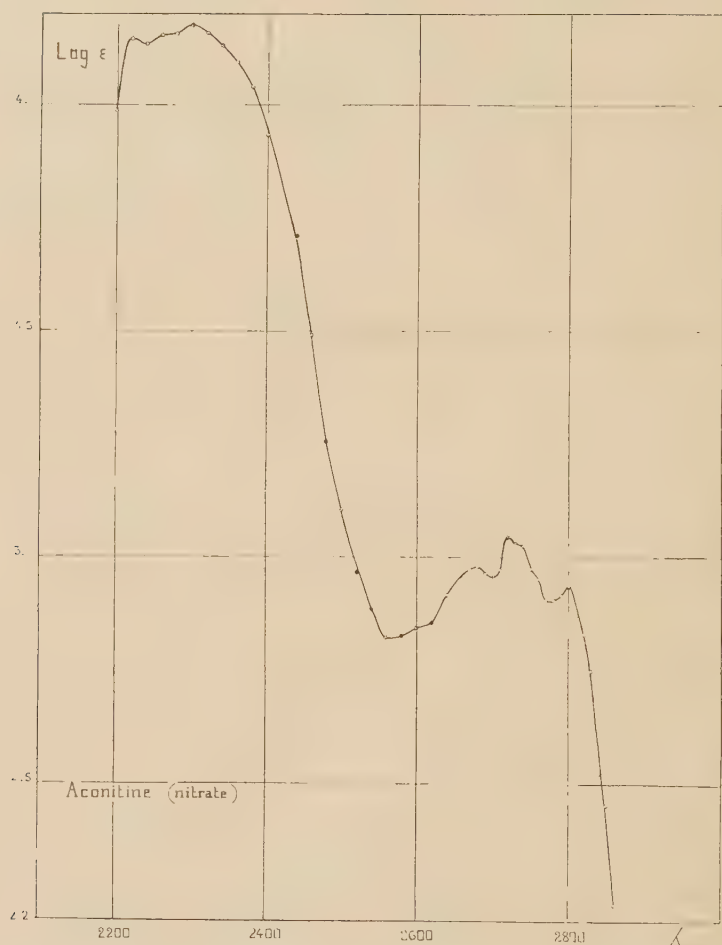


Fig. 49

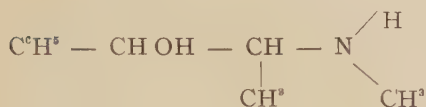
L'aconitine est un alcaloïde retiré de l'aconit Napel. Nous avons étudié son nitrate, poudre blanche, soluble dans l'alcool; la solution alcoolique sous une épaisseur

de 5 mm., avec les concentrations N/10.000 de 2.200 à 2.600 Å et N/1.000 de 2.600 à 2.860 Å, présente les bandes d'absorption suivantes:

2.200	bande étroite	4,15
2.304	bande large	4,175
2.607	point d'inflexion	2 845
2.687	bande étroite	2,98
2.728	bande étroite profonde	3,045
2.740	point d'inflexion	3,03
2.760	point d'inflexion	2,955
2.087	bande étroite	2,935

C) Chlorhydrate d'Ephédrine (36).

L'éphédrine est un alcaloïde de l'éphédra monostachya. Sa formule est la suivante:



Nous avons étudié le chlorhydrate d'éphédrine, préparé à partir de l'alcaloïde naturel, et fourni par les établissements Houdé, en solution alcoolique N/100 avec une cuve de 5 mm. Le spectre obtenu présente les maxima suivants:

2.373	point d'inflexion	1,5
2.430	point d'inflexion	1,89
2.470	point d'inflexion	2,04
2.505	bande étroite	2,12
2.525	bande étroite	2,135
2.580	bande étroite très profonde	2,28
2.635	bande étroite	2,15

Il est à remarquer que le chlorhydrate d'éphédrine donne un spectre très voisin de celui du benzène;

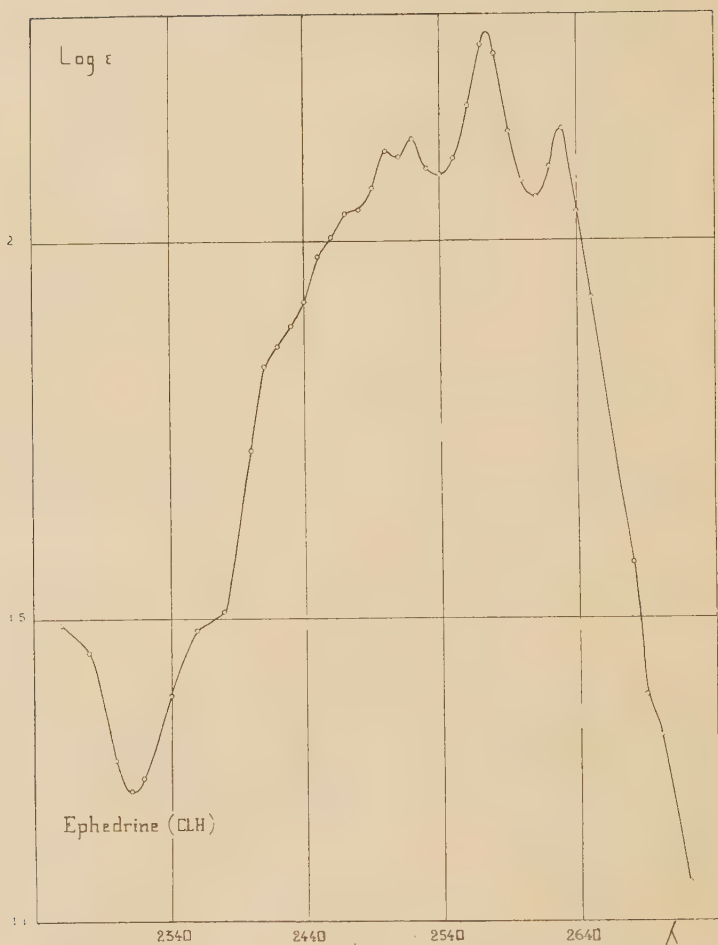


Fig. 50

BLANC et BRUSTIER qui ont étudié le spectre du chlorhydrate d'éphédrine ont signalé les bandes 2665 Å et 2406 Å que nous n'avons pas retrouvées.

Nous donnons, dans le tableau ci-dessous, les quantités de substances utilisées effectivement dans la mesure des spectres d'absorption dans l'ultra-violet.

0,06 mg	pyridine
2 mg	bromhydrate d'homatropine
0,5 mg	nitrate de cocaïne
0,35 mg	tropacocaïne
0,01 mg	xanthine
0,015 mg	8 méthylxanthine
0,03 mg	théobromine
0,015 mg	théophylline
0,015 mg	caféine
0,015 mg	8 méthylcaféine
0,04 mg	7-8 dichlorocaféine
0,04 mg	7-1 chlorocaféine
0,025 mg	acide urique
0,04 mg	isoquinoléine
0,11 mg	hydrastine
0,10 mg	papavérine
0,12 mg	narcotine
0,15 mg	narcéine.
0,07 mg	cotarnine
0,04 mg	quinoléine
0,04 mg	atophan
0,11 mg	quinine
0,11 mg	quinidine
0,08 mg	cinchonine
0,08 mg	cinchonidine
0,05 mg	aristochin
0,12 mg	euquinine
0,005 mg	saloquinine
0,05 mg	apochin
0,03 mg	hydrocupréine
0,10 mg	méthylhydrocupréine
0,10 mg	éthylhydrocupréine
0,11 mg	eucupine
0,04 mg	vuzin
0,11 mg	quinotoxine
0,03 mg	brucine
0,05 mg	yohimbine
0,06 mg	colchicine
0,10 mg	nitrate d'aconitine
1,50 mg	chlorhydrate d'éphédrine

Ceci montre la très grande sensibilité de cette méthode de caractérisation; car, en effet, il n'est pas toujours nécessaire de tracer tout le spectre pour identifier ou doser une substance. Et pour déterminer de ce spectre une zone limitée où se trouvent des bandes intenses et caractéristiques, des quantités plus faibles d'alcaloïdes peuvent suffire.

CONCLUSIONS

1) Dans une première partie de notre travail, après avoir indiqué les lois générales de l'absorption et défini les coefficients employés, nous décrivons l'appareillage utilisé pour nos expériences. Une étude critique des procédés employés, et un calcul d'erreur détaillé, donnent le degré de précision atteint : il représente une amélioration sur les travaux antérieurs traduite par la mise en évidence de nombreuses bandes d'absorption non encore signalées. Nous insistons particulièrement sur l'emploi du microphotomètre, et sur l'intérêt des résultats entièrement objectifs que nous avons obtenus.

2) Dans une seconde partie, nous donnons les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de 41 alcaloïdes appartenant aux groupes de la pyridine, de la purine, de l'isoquinoléine, et de la quinoléine; nous y avons ajouté quatre autres alcaloïdes : éphédrine, aconitine, colchicine et pilocarpine.

a) Dans le groupe de la pyridine, l'hydrogénation du noyau pyridinique a pour effet de faire disparaître les bandes caractéristiques de la pyridine; les bases telles que la conine, la tropine et la spartéine ne présentent pas d'absorption sélective dans la région étudiée; l'homatropine qui contient dans sa molécule, en plus du groupement tropine, le groupement C^6H^5 présente les bandes caractéristiques du benzène; la tropacocaïne et la cocaïne contenant le groupement

C^6H^5COOH ont un spectre voisin de celui de l'acide benzoïque. La grande similitude des spectres de la cocaïne et de la tropacocaïne montre que l'introduction d'un groupement $COOCH^3$ dans la molécule modifie peu le spectre.

b) L'examen des courbes correspondantes montre que l'étroite parenté entre la structure des composés étudiés dans la famille de la purine se traduit par une très nette analogie dans les spectres, qui gardent la même allure générale, et ne diffèrent les uns des autres que par des légers déplacements des maxima, ou par l'apparition de bandes secondaires très faibles. L'introduction de chlore dans la molécule semble déplacer les maxima principaux vers les grandes longueurs d'onde. L'acide urique voit aussi son maximum déplacé dans le même sens: nous rapporterons ceci aux trois groupements $C=O$ que contient sa molécule. Néanmoins, grâce aux bandes faibles et aux points d'inflexion que nous avons pu mettre en évidence, il est possible de différencier les différents composés de ce groupe par leurs spectres d'absorption.

c) Le spectre de la papavérine présente cinq bandes, et peut être rapproché de celui de l'isoquinoléine; le noyau isoquinoléique y est intact, car il n'est pas saturé. Par contre, les spectres des autres dérivés de ce groupe: hydrastine, narcotine, narcéine et cotarnine ne montrent plus que trois bandes larges dont les maxima se déplacent vers le visible au fur et à mesure qu'augmente le degré d'oxydation de la molécule: le noyau isoquinoléique de tous ces composés est en effet saturé. L'étude de deux sels, faite en même temps que celle des alcaloïdes correspondants, montre qu'il y a fort peu de

différence entre le spectre du sel et celui de l'alcaloïde: nous pensons que ce fait doit être général, tant que l'acide ne renferme pas un chromophore influent, et que la salification et la dissolution n'introduisent pas de modifications structurales.

d) Les alcaloïdes dérivés de la quinoléine ont des spectres très voisins; cependant, l'introduction dans la molécule de la quinotoxine et de l'hydroquinotoxine d'un groupement cétonique a pour effet de changer l'allure du spectre, et de déplacer le maximum de la bande principale vers les grandes longueurs d'onde. Il est difficile de différencier la quinine et la cinchonine de leurs stéréoisomères par l'étude des spectres: il semble ici que la mesure de leur pouvoir rotatoire soit préférable. L'hydrogénation de composés tels que la quinine paraît avoir pour effet de déplacer les maxima vers le visible. Enfin, malgré la grande similitude des différents dérivés de la quinine, il est possible de les caractériser par leur spectre; la saloquinine, en particulier, par suite de l'introduction dans sa molécule d'un groupe salicylique, a un spectre très nettement différent de celui des autres dérivés.

e) Les bandes du chlorhydrate d'éphédrine sont liées à l'existence dans la molécule de ce composé du groupement C^6H^5 ; ce spectre est en effet comparable à celui du benzène, et des dérivés de la base tropine, tels que l'homatropine et l'atropine.

f) L'ensemble des résultats obtenus montre que, lorsque dans la molécule d'un alcaloïde existe un groupement chromophore défini, il exerce une influence prépondérante sur l'absorption de l'alcaloïde. Il ne paraît pas impossible, du point de vue qualitatif, de

prévoir à priori l'allure générale d'un spectre lorsqu'on a déterminé celui de son groupement de base: isoquinoléine, quinoléine et pyridine ; ceci est d'ailleurs conforme à des idées exprimées antérieurement (V. HENRI et ses Elèves). Inversement, la détermination du spectre peut être susceptible de donner des renseignements sur la nature des noyaux élémentaires, et éventuellement de certaines transformations qu'ils ont subies.

g) Les expériences faites montrent également que cette application à la chimie d'une méthode physique permet de résoudre des problèmes d'identification et de dosage d'alcaloïdes.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux

- BALY (E.-C.). — *Spectroscopy*, 3^e édit., t. I, 1924, Longmans, Green et C^{ie} édit., Londres.
- HENRI (V.). — *Cours de chimie physique*, Hermann, édit, Paris. 1906. — *Etude de photochimie*, Gauthier-Villars, édit, Paris, 1919.
- RAMART-LUCAS (Mme). — *Structure des molécules et spectres d'absorption*. — *Traité de chimie organique*, t. II, publié sous la direction de V. GRIGNARD, Masson, édit., Paris, 1936.
- LEBEAU (P.) et COURTOIS (C.). — *Traité de pharmacie chimique*, Masson, édit., Paris.

II

- (1) BALY (E.) et TRYHORN (F.). — The relation between the infra-red and the ultra-violet absorption and the variation in absorption with concentration. *Journ. Chem. Soc.*, 1121 (1915).
- (2) VON HALBAN. — *Zeits phys. chem.*, 112, 321 (1924).
- (4) TREHIN (R.). — *Annales de physique*, 1936, 447-607.
- (6) CHALONGE (D.) et LAMBREY (M.). — Sur le spectre continu de l'hydrogène. *C. R.*, 185, p. 1057 (1927).

- (7) KLINGSTEDT (W.). — Spectres UV du phénol dans différents solvants, *C. R.*, 174, 812 (1922). — Spectres d'absorption des diphénols, *C. R.*, 175, 365 (1922).
- (8) BIELECKI (J.) et HENRI (V.). — Contribution à l'étude de la tautométrie. — Etude quantitative de l'absorption des rayons ultra-violets par les dérivés de l'acide acétylacétique et par les dicétones de la série grasse. *C. R.*, 158, p. 567, 866, 1022 (1914).
- (9) BUISSON (H.) et FABRY (Ch.). — Les lois du noircissement des plaques photographiques. *Revue d'optique théorique et instrumentale*, 3 (1924), 1-27.
- (10) DONZELOT (P.). — Réalisation d'un microphotomètre à éléments variables. *Société française de physique*, n° 384, 6 mars 1936.
- (11) MOUGENOT (M.). — *Thèse pharmacie*, Nancy, 1936.
- (12) DONZELOT (P.). — Remarques sur les spectres d'absorption ultra-violet. *Communication à la Société chimique de France*, réunion de Strasbourg, 6 juin 1936.
- (13) BAKER (F.) and BALY (E.). — The relation between absorption spectra and chemical constitution VI Pyridine and some of its derivatives. *Journ. Chem. Soc.*, 91, 1122 (1907).
- (15) PURVIS (J.-E.). — The relationship between the constitution and the absorption spectra of pyridine and various derivatives. *Journ. Chem. Soc.*, 95, 294 (1910).
- (16) FISCHER (H.) et STEINER (P.). — Les spectres d'absorption ultra-violet de la pyridine et de l'isoquinoléine. *C. R.*, 175, 882 (1922).
- (17) PURVIS (J.). — The absorption spectra of nicotine, coniine and quinoléine as vapours, liquids and in solution. *Journ.-Chem. Soc.*, 97, p. 1035 (1910).
- (18) CASTILLE (A.). — Spectres d'absorption ultra-violet de alcaloïdes du groupe du tropane. *Bull. Ac. Royale de Belgique*, 1925, 5, 193.
- (19) CASTILLE (A.) et Mlle RUPPOL (E.). — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, 623-668.

- (20) ANDANT (A.). — *Thèse pharmacie*, Paris, 1929.
- (21) DHÉRÉ (C.). — Spectres ultra-violetts d'absorption des purines. *C. R.*, 141, 1905, 719.
- (22) FLORENCE (G.), ANSELME (J.) et POZZI (M.). — Les variations en fonction du pH des spectres ultra-violetts de quelques composés hétérocycliques hexavalents. *Bull. Chim. Biol.*, 1933, 1329-1343.
- (23) STEINER. — L'absorption des rayons ultra-violetts par les alcaloïdes des classes de l'isoquinoléine et de la morphine. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1924, 231-287.
- (24) FISCHER (H.). — Die physikalische chemie in der gerichtlichen medizinen und der toxicologie Zürich, 1925.
- (25) STEINER (P.). — Les spectres d'absorption ultra-violetts des alcaloïdes: narcotine, hydrastine, hydrocotarnine. *C. R.*, 176, 244 (1923).
- (26) STEINER (P.). — Les spectres d'absorption ultra-violetts des alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine. *C. R.*, 175, 1146 (1922).
- (27) STEINER (P.). — Les spectres d'absorption ultra-violetts de la narcotine et de ses produits de décomposition. *Ann. Méd. légale et criminelle*, 338 (1922).
- (28) STEINER (P.). — *C. R.*, 176, 1379 (1923).
- (29) DOBBIE (J.), LAUDER (A.) and TINKLER (C.). — The constitution of cotarnine. *Journ. Chem. Soc.*, 598 (1903).
- (30) HARTLEY (N.-W.). — Researches on the relation between the absorption spectra and the chemical structure of carbon compounds to their absorption spectra. *Journ. Chem. Soc.*, 47, 685 (1885).
- (31) DOBBIE (J.-J.) and LAUDER (A.). — *Journ. Chem. Soc.*, 99, 1254 (1911).
- (32) DOBBIE (J.-J.) and FOX (J.-J.). — The absorption spectra of quinine, cupréine 6 methoxychinoline and 6 hydroquinoline. *Journ. Chem. Soc.*, 101, 77 (1912).
- (33) RABE (P.) und KLINDER (J.-J.). — Über der Augban von chinotoxin. *Ber.*, 51, 1360 (1919).

- (34) BRUSTIER (V.). — Contribution à l'étude spectrographique de l'absorption des rayons ultra-violetes par les alcaloïdes et les glucides. *Thèse*, doctorat en médecine, Toulouse (1926).
- (35) BARGER (G.) and FIELD (E.). — Yohimbine (Quebrachine). *J. Chem. Soc.*, 107, 1025 (1915).
- (36) BLANC et BRUSTIER (V.). — *Bull. soc. chim.* (1936), 947.
- (37) DOBBIE (J.) and LAUDER (A.). — On the relation between the absorption spectra and the chemical structure of corydaline, berberine and others alcaloïds. *Jour. Chem. Soc.*, (1903), 605.
- (38) DONZELOT (P.). — *Thèse*, Nancy (1936).
- (39) DONZELOT (P.). — Les cellules photoélectriques et les amplificateurs qu'on leur associe. *Mém. Soc. Sciences*, Nancy (1934), pages 1 à 36.
-

VU ET APPROUVÉ:

Nancy, le 2 mars 1937

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie,

PASTUREAU

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 3 mars 1937.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	9
------------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Partie théorique

Loi de Lambert	14
Loi de Beer	15
Aperçu historique	17

DEUXIÈME PARTIE

Partie expérimentale

Appareillage

La Source de Lumière	21
Le Spectrographe	23
Les cuves d'absorption	25
Les solvants	28
Les Plaques photographiques	30
Le dépouillement des clichés au microphotomètre	35
Mesure des intensités. Appréciation des résultats	44

TROISIÈME PARTIE

Résultats expérimentaux

Groupe de la Pyridine	56
Groupe de la Purine	64
Groupe de l'Isoquinoléine	80
Groupe de la Quinoléine	92
Alcaloïdes non classés	128
CONCLUSIONS	137
BIBLIOGRAPHIE	141



SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
2, rue René d'Anjou, 2
NANCY

